

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA

ANÁLISE DE EQUILÍBRIO, CINÉTICA QUÍMICA DA
IGNIÇÃO TÉRMICA E PROPAGAÇÃO DE CHAMA PLANA
LAMINAR DE MISTURAS DE HIDROCARBONETOS LEVES
COM AR.

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SANTA CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA MECÂNICA

LEONEL RINCÓN CANCINO

FLORIANÓPOLIS, SETEMBRO DE 2004.

**ANÁLISE DE EQUILÍBRIO, CINÉTICA QUÍMICA DA IGNIÇÃO TÉRMICA E
PROPAGAÇÃO DE CHAMA PLANA LAMINAR DE MISTURAS DE
HIDROCARBONETOS LEVES COM AR.**

LEONEL RINCÓN CANCINO

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

MESTRE EM ENGENHARIA

**Especialidade engenharia mecânica e aprovada em sua forma final pelo programa de
pós-graduação em engenharia mecânica**

**PROF. AMIR ANTÔNIO MARTINS DE OLIVEIRA JUNIOR, Ph.D
ORIENTADOR**

**PROF. JOSÉ ANTONIO BELLINI DA CUNHA NETO, Dr.
COORDENADOR DO CURSO.**

BANCA EXAMINADORA

PROF. CLOVIS RAIMUNDO MALISKA, Ph.D – PRESIDENTE

PROF^A. PATRÍCIA REGINA PEREIRA BARRETO, Dr.

PROF. HUMBERTO JORGE JOSÉ, Dr. Rer. Nat.

Dedicatória.

A Deus, por me permitir alcançar este grande sonho, prova irrefutável da sua existência, infinidade e grandeza.

A minha Mãe, exemplo vivente graças a Deus, de perseverança, transcendência, dedicação, tenacidade, resignação, amor e superação. Amalgama de sentimentos que representam nela, a maior razão da minha existência.

Aos meus irmãos, Costanza, Rosário e César, por apoiarem-me incondicionalmente.

Aos meus sobrinhos, Leonardo e Alberto.

A minha vovó, Asención.

Ao meu vovô Luis, e meu tio Alberto. (in memoriam).

Aos meus tios, Lucia, Ricardo e Temilson, exemplos de perseverança.

A todas aquelas pessoas que de um ou outro jeito terem sido ou são parte da minha vida.

Leonel

Agradecimentos

Gostaria de expressar os meus mais sinceros sentimentos de agradecimento e consideração ao:

Prof. Amir Antônio Martins de Oliveira Júnior, Ph.D. por acreditar em mim, por sua dedicação, competência e paciência em minha orientação, por ser além de orientador um grande e verdadeiro amigo, sendo assim um exemplo profissional e humano.

A todos os brasileiros que por médio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq financiaram a realização deste projeto.

Aos Profs. Júlio César Passos e José Antonio Bellini da Cunha Neto, pela cordialidade e ajuda recebida na minha chegada e estadia neste grande país.

Aos Profs. Patrícia Regina Pereira Barreto, Clóvis R. Maliska e Humberto Jorge José por suas contribuições a este trabalho.

Ao meu grande amigo, Manfred Molz, pela sua amizade verdadeira, continua e incondicional.

Aos meus amigos do labCET, labSOLAR, labMAT, labSOLDA, NRVA, GRUCON, CIMJECT e EQM: Alessandro Pedro Dadam, Alexandre Ryoiti Takahashi, Ana Paula Silva, Andrio Luis Angioletti, Cláudio Pinto Rebello Rücker, Cristiano Verona, Daniel Schmidt Heusi, Deivis Ceola, Eduardo Gonçalves Reimbrecht, Eduardo Luiz Manganotti Lucena, Fernando Marcelo Pereira, Flavia Jaqueline Tomaz Teixeira, Gilson Nunes Maia, Heitor Victor Ribeiro Camargo, José Alexandre Matelli, Luciano Heinen, Lúcio Souto da Fonseca, Luis Eduardo Lima Kido, Marcelo Nogoseke, Paulo Sergio Steidel, Rafael de Camargo Catapan, Rafael Fernando Hartke, Rafael Girardi Pulgar, Rafaela Frota Reinaldo, Simone Rejane Martins, Tales Gottlieb Jahn, Wagner Mitio Kawaguti, William Anderson Lehmkuhl, Lourival, Kamila, Samuel L. Abreu, Fernando Milanez, Sérgio Rocha, Lopes, Mateus, Picanço, Rangel, Elaine, Ângela, Eliate, Vanessa, Eduardo Lu, André Jato, Gabriel Tapias, Geraldo, Walber, Marcio, Eduardo Mayer, Marcio Alexandre Cano Miranda, Paulão,

Fernando Paulo Grando, Mathias Westphal Gonçalves, Ricardo Bergamo, Marisol Parra Alvarez, Marlise, Eliane, Sirlei, Andréia, Gean, Kelli, Liliana

Aos meus colegas Colombianos: Renzo Fabrício, Felix Alonso, Liliana, Mario Alexander, Wilson H, Patrícia, Armando, Rodrigo, Wilson T, William J, Luis Evelio, Yesid, David, Guber Eduardo, William.

A Ciriam, Sandra, Mônica e Nancy, Pois a pesar da distância sempre estiveram presentes para me dar apoio e animo nos momentos mais difíceis no percorrido deste trabalho.

Aos meus amigos do GOU-UFSC, Por suas valiosas amizades e palavras de apoio, fundamentais para sobrepujar as barreiras deste trabalho.

Agradeço também a todos aqueles que infelizmente não recorde o nome, mas de forma direta ou indireta contribuíram para realização deste trabalho.

Sumário.

| | |
|---|-------|
| Lista de Figuras. | xiii |
| Lista de Tabelas. | xxi |
| Resumo..... | xxiii |
| Resumen | xxv |
| Abstract. | xxvii |
| Capítulo 1 | 1 |
| Introdução..... | 1 |
| 1.1 Chamas Pré-Misturadas e Não Pré-Misturadas | 2 |
| 1.2 Regimes de Combustão e Estrutura de Chamas Pré-Misuradas..... | 6 |
| 1.3 Características Gerais da Formação de Chamas Pré-Misturadas | 8 |
| 1.3.1 Limites de explosão. | 9 |
| 1.3.2 Limites de inflamabilidade. | 10 |
| 1.3.3 Atraso de Ignição (Tempo de Indução). | 11 |
| Capítulo 2 | 15 |
| Termoquímica..... | 15 |
| 2.1 Conceitos e definições. | 15 |
| 2.1.1 Estequiometria. | 15 |
| 2.1.2 Energia Sensível e Energia Química. | 17 |
| 2.1.3 Entalpia de Formação. | 19 |
| 2.2 Primeira Lei da Termodinâmica Aplicada a Sistemas Reagentes. | 20 |
| 2.2.1 Expressões para a Primeira Lei da Termodinâmica. | 20 |
| 2.2.2 Calor de Reação..... | 21 |
| 2.2.3 Temperatura de Combustão Adiabática. | 22 |
| 2.3 Equilíbrio Químico..... | 24 |
| 2.3.1 Introdução..... | 24 |
| 2.3.2 Lei de Ação das Massas..... | 25 |
| 2.3.3 Equilíbrio Homogêneo e Heterogêneo. | 26 |
| 2.3.4 Fatores que influem no equilíbrio..... | 26 |
| 2.3.4.1 Efeito da adição de reagentes. | 27 |
| 2.3.4.2 Efeito da pressão..... | 27 |

| | |
|---|----|
| 2.3.4.3 Efeito da temperatura..... | 27 |
| 2.4 Segunda Lei da Termodinâmica Aplicada a Sistemas Reagentes..... | 29 |
| 2.4.1 Condições para o Equilíbrio..... | 29 |
| 2.4.2 Cálculo da Composição em Equilíbrio..... | 33 |
| 2.4.2.1 Constante de Equilíbrio..... | 35 |
| 2.4.2.2 Potencial do elemento..... | 36 |
| 2.4.3 Cálculos Computacionais de Estados de Equilíbrio..... | 38 |
| 2.4.4 Resultados das Análises de Equilíbrio Químico..... | 39 |
| 2.4.4.1 Equilíbrio Químico para o Metano..... | 39 |
| 2.4.4.2 Equilíbrio Químico para o Acetileno..... | 42 |
| 2.4.4.3 Equilíbrio Químico para o Propano..... | 50 |
| 2.4.4.4 Equilíbrio Químico para o Butano..... | 52 |
| 2.4.4.5 Equilíbrio do Gás Liquefeito de Petróleo - GLP..... | 55 |
| 2.5 Conclusões..... | 57 |
| Capítulo 3..... | 59 |
| Cinética Química e Mecanismos de Reação..... | 59 |
| 3.1 Introdução..... | 59 |
| 3.2 Classificação das Reações..... | 59 |
| 3.3 Fatores que Influenciam a Velocidade de Reação..... | 60 |
| 3.4 Medição da Velocidade de Reação..... | 60 |
| 3.5 Velocidade de Reação..... | 61 |
| 3.5.1 Lei de Velocidade..... | 62 |
| 3.5.2 Reação Elementar..... | 63 |
| 3.6 Mecanismos de Reação..... | 63 |
| 3.6.1 Considerações sobre Mecanismos Cinéticos para a Combustão de Hidrocarbonetos..... | 64 |
| 3.6.2 Desenvolvimento de Mecanismos Cinéticos..... | 65 |
| 3.6.3 Mecanismo de Reação para o Sistema H_2/O_2 | 67 |
| 3.6.4 Mecanismo de Reação GRIMech 3.0..... | 71 |
| 3.6.5 Mecanismo de Reação para o Acetileno..... | 71 |
| 3.6.6 Mecanismo de Reação Simplificado para o Acetileno..... | 72 |
| 3.6.7 Mecanismo de Reação de Konnov..... | 72 |
| 3.6.8 Mecanismo de Reação para o n-Butano..... | 72 |
| 3.7 Resultados e Análises..... | 73 |

| | |
|--|-----|
| 3.7.1 Combustão do Hidrogênio..... | 73 |
| 3.7.2 Combustão do Monóxido de Carbono..... | 78 |
| 3.7.3 Combustão do Metano..... | 79 |
| 3.7.3.1 Efeito da Razão Estequiométrica no Tempo de Indução para o Metano..... | 81 |
| 3.7.3.2 Sequência de Formação/Destruição de Espécies Químicas para o Metano. | 85 |
| 3.7.4 Combustão do Acetileno. | 91 |
| 3.7.4.1 Efeito da Razão Estequiométrica no Tempo de Indução para o Acetileno. . | 93 |
| 3.7.4.1.1 Análise empregando os mecanismos cinéticos de LASKIN e WILLIAMS | 93 |
| 3.7.4.1.2 Análise empregando o mecanismo cinético de KONNOV. | 99 |
| 3.7.4.2 Sequência de Formação/Destruição de Espécies Químicas para o Acetileno. | 101 |
| 3.7.4.2.1 Análise empregando os mecanismos cinéticos de LASKIN e WILLIAMS | 101 |
| 3.7.4.2.2 Análise empregando o mecanismo cinético de KONNOV. | 106 |
| 3.7.5 Combustão do Propano..... | 113 |
| 3.7.5.1 Efeito da Razão Estequiométrica no Tempo de Indução para o Propano. . | 114 |
| 3.7.5.2 Sequência de Formação/Destruição de Espécies Químicas para o Propano. | 116 |
| 3.7.5.3 Formação de Aromáticos e Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos..... | 121 |
| 3.7.6 Combustão do Butano. | 126 |
| 3.7.6.1 Efeito da Razão Estequiométrica no Tempo de Indução para o Butano. ... | 128 |
| 3.7.6.2 Sequência de Formação/Destruição de Espécies Químicas para o Butano. | 133 |
| 3.7.6.3 Formação de Aromáticos e Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos..... | 136 |
| Capítulo 4 | 141 |
| Chamas. | 141 |
| 4.1 Ondas de Combustão Unidimensionais..... | 141 |
| 4.2 Análise de Ondas de Combustão Unidimensionais..... | 141 |
| 4.2.1 Leis de Conservação..... | 141 |
| 4.2.2 Linha de Rayleigh..... | 143 |
| 4.2.3 Relação de Rankine-Hugoniot..... | 146 |
| 4.3 Velocidade de Chama e Estrutura da Chama. | 147 |
| 4.3.1 Aproximação de Zeldovich e Frank-Kamenetsky..... | 150 |
| 4.3.2 Formulação Unidimensional do PREMIX. | 153 |

| | |
|--|-----|
| 4.3.3 Chama Plana Pré-misturada Laminar de Metano. | 155 |
| 4.3.4 Chama Plana Pré-misturada Laminar de Acetileno. | 160 |
| 4.3.5 Chama Plana Pré-misturada Laminar de Propano. | 165 |
| Capítulo 5 | 171 |
| Análise Comparativa dos Combustíveis. | 171 |
| 5.1 Comparação das Frações Molares de Monóxido de Carbono e Óxido Nitroso..... | 171 |
| 5.2 Produção de radicais Etil e Metil. | 173 |
| Capítulo 6 | 177 |
| Conclusões. | 177 |
| 6.1 Trabalhos futuros. | 181 |
| Capítulo 7 | 183 |
| Referências Bibliográficas. | 183 |

Lista de Figuras.

| | |
|---|----|
| Figura 1.1 Difusão de calor e espécies químicas numa chama pré-misturada laminar. | 4 |
| Figura 1.2 Distribuições de concentração de reagentes e produtos na seção transversal de uma chama não pré-misturada. | 5 |
| Figura 1.3 Distribuição de temperatura numa frente de chama (onda de deflagração) (LEWIS e VON ELBE, 1968). | 7 |
| Figura 1.4 Características gerais de limites de explosão de hidrocarbonetos em ar (GLASSMANN, 1996). | 9 |
| Figura 2.1 Temperatura de combustão adiabática para os hidrocarbonetos de interesse. | 24 |
| Figura 2.2 Esquema da variação da energia interna em uma reação endotérmica. | 28 |
| Figura 2.3 Esquema da variação de energia interna em uma reação exotérmica. | 28 |
| Figura 2.4 Variação das frações molares de equilíbrio dos produtos para a combustão adiabática do metano a pressão constante do metano, em função da razão de estequiometria. | 40 |
| Figura 2.5 Propriedades termodinâmicas dos produtos de combustão em equilíbrio do metano, em função da razão de estequiometria. | 41 |
| Figura 2.6 Frações molares de equilíbrio do acetileno, para combustão adiabática a pressão constante, em toda a faixa de inflamabilidade. | 43 |
| Figura 2.7 Propriedades termodinâmicas para a combustão adiabática do acetileno. | 44 |
| Figura 2.8 Temperatura de combustão adiabática correspondente às condições da figura 2.10. | 44 |
| Figura 2.9 Ampliação da zona de transição de equilíbrio heterogêneo para equilíbrio homogêneo para o acetileno para $0,3 \leq \Phi \leq 0,6$ | 45 |
| Figura 2.10 Ampliação da zona de transição de equilíbrio heterogêneo para equilíbrio homogêneo para o acetileno para $0,01 \leq \Phi \leq 0,6$ considerando o conjunto completo de espécies químicas. | 46 |
| Figura 2.11 Ampliação da zona de transição de equilíbrio heterogêneo para equilíbrio homogêneo para o acetileno para $0,01 \leq \Phi \leq 0,6$ considerando um numero menor de espécies químicas. | 47 |
| Figura 2.12 Entalpia total dos reagentes $H_{\text{Reagentes}}$, do CO H_{CO} e diferença destes valores $\Delta H = H_{\text{Reagentes}} - H_{CO}$ na região $0,02 \leq \Phi \leq 0,3985$ da análise quantitativa. | 49 |

| | |
|---|----|
| Figura 2.13 Análise para $\Phi > 0,3985$. | 49 |
| Figura 2.14 Variação das frações molares de equilíbrio dos produtos de combustão para o propano, em função da razão de estequiometria. | 51 |
| Figura 2.15 Propriedades termodinâmicas dos produtos de combustão em equilíbrio do propano, em função da razão de estequiometria. | 52 |
| Figura 2.16 Propriedades termodinâmicas dos produtos de combustão em equilíbrio do butano, em função da razão de estequiometria. | 53 |
| Figura 2.17 Variação das frações molares de equilíbrio dos produtos de combustão para o butano, em função da razão de estequiometria. | 54 |
| Figura 2.18 Variação das frações molares de equilíbrio dos produtos de combustão para o GLP, em função da razão de estequiometria. | 56 |
| Figura 2.19 Propriedades termodinâmicas dos produtos de combustão em equilíbrio do GLP, em função da razão de estequiometria. | 57 |
| Figura 3.1 Número de espécies e reações envolvidas na oxidação de um Alcano a baixas temperaturas (adaptado de WARNATZ et al., 1999). | 66 |
| Figura 3.2 Evolução no tempo das espécies no modelo de ignição do sistema H_2/O_2 . | 75 |
| Figura 3.3 Coeficiente de sensibilidade à temperatura no mecanismo H_2/O_2 . | 76 |
| Figura 3.4 Coeficiente de sensibilidade ao radical hidroxila (OH). | 76 |
| Figura 3.5 Análise integral de fluxo de reação, formação (valores positivos) e destruição (valores negativos), para as primeiras 11 reações do mecanismo de reação do sistema H_2-O_2 . | 77 |
| Figura 3.6 Análise integral de fluxo de reação, formação (valores positivos) e destruição (valores negativos), para as últimas 11 reações do mecanismo de reação do sistema H_2-O_2 . | 77 |
| Figura 3.7 Comparação dos perfis de temperatura obtidos pelos dois códigos cinéticos na combustão do metano em condições estequiométricas. | 79 |
| Figura 3.8 Comparação dos perfis de temperatura no processo de combustão do metano em condições estequiométricas, com diferentes mecanismos cinéticos. | 80 |
| Figura 3.9 Evolução da temperatura de combustão adiabática do metano em PSR em função da razão de estequiometria e do avanço temporal. | 82 |
| Figura 3.10 Variação da fração molar do radical hidroxila em relação ao tempo para diversos valores de razão de estequiometria. | 82 |
| Figura 3.11 Comparação da fração molar de formaldeído no avanço temporal da reação para misturas ricas e pobres em ar. | 83 |
| Figura 3.12 Comparação da acumulação de acetaldeído no avanço temporal da reação para misturas ricas e pobres em ar. | 84 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.13 Comparação do decremento do oxigênio no avanço temporal para misturas pobres e ricas em ar..... | 84 |
| Figura 3.14 Evolução das frações molares de algumas espécies e da temperatura na ignição do metano para uma mistura rica em combustível ($\Phi = 0,6$). | 86 |
| Figura 3.15 Evolução das frações molares de algumas espécies e da temperatura na ignição do metano para uma mistura rica em combustível ($\Phi = 0,6$) (mesmos valores da figura 3.14).... | 86 |
| Figura 3.16 Evolução das frações molares de algumas espécies e da temperatura na ignição do metano para uma mistura pobre em combustível ($\Phi = 2,0$). | 88 |
| Figura 3.17 Evolução das frações molares de algumas espécies e da temperatura na ignição do metano para uma mistura pobre em combustível ($\Phi = 2,0$) (mesmos dados da figura 3.16)... | 89 |
| Figura 3.18 Comparação das taxas de reação do combustível e do comburente para uma razão de estequiometria de 0,6. | 90 |
| Figura 3.19 Comparação das taxas de reação do combustível e do comburente para uma razão de estequiometria de 2,0. | 90 |
| Figura 3.20 Frações molares que atinge o acetileno no processo de combustão do metano.... | 91 |
| Figura 3.21 Caminhos de reação que segue o ataque do oxigênio molecular contra a ligação π do acetileno (WANG, 1999)..... | 92 |
| Figura 3.22 Diagrama de energias de reação para a oxidação do acetileno por oxigênio molecular via vinilideno como um intermediário (WANG, 1999). | 92 |
| Figura 3.23 Comparação dos padrões de temperatura previstos pelo mecanismo cinético de LASKIN para a combustão do acetileno com ar e com oxigênio puro ($\Phi = 1,4$). | 94 |
| Figura 3.24 Evolução da temperatura no processo de ignição do acetileno segundo o mecanismo de LASKIN (1999), ($\Phi = 0,8$)..... | 94 |
| Figura 3.25 Evolução da temperatura em função do tempo e da razão de estequiometria na ignição do acetileno em combustão com oxigênio, utilizando o mecanismo de LASKIN. | 95 |
| Figura 3.26 Evolução da temperatura em função do tempo e da razão de estequiometria na ignição do acetileno em combustão com oxigênio utilizando o mecanismo de WILLIAMS.. | 95 |
| Figura 3.27 Perfis de temperatura para duas razões de estequiometria segundo o mecanismo cinético de WILLIAMS (2001). | 97 |
| Figura 3.28 Evolução das frações molares do radical hidroxila como sendo função do avanço temporal e da razão de estequiometria via mecanismo de WILLIAMS (2001) para o processo de combustão do acetileno..... | 97 |
| Figura 3.29 Evolução da temperatura com o dobro e o triplo no tempo total da simulação.... | 98 |

| | |
|---|-----|
| Figura 3.30 Evolução da temperatura com o avanço temporal sendo dez vezes o valor inicial. | 99 |
| Figura 3.31 Evolução da temperatura como sendo função do avanço temporal e da razão de estequiometria para o processo de combustão segundo o mecanismo de KONNOV (2000).100 | |
| Figura 3.32 Formação de radical hidroxila no processo de combustão do acetileno segundo o mecanismo de KONNOV. | 101 |
| Figura 3.33 Evolução de algumas espécies no processo de ignição de uma mistura acetileno – ar em condições estequiométricas segundo o mecanismo de WILLIAMS. | 102 |
| Figura 3.34 Evolução de algumas espécies químicas no processo de ignição do Metano em condições estequiométricas segundo o mecanismo GRIMech 3.0. | 103 |
| Figura 3.35 Detalhe do mecanismo de reação em cadeia. | 104 |
| Figura 3.36 Evolução de espécies químicas na ignição do acetileno com uma razão de estequiometria de $\Phi = 2,2$ | 105 |
| Figura 3.37 Detalhe do mecanismo de reação em cadeia para o sistema acetileno – ar com uma razão de estequiometria de $\Phi = 2,2$ | 106 |
| Figura 3.38 Evolução da algumas espécies químicas no processo de ignição do acetileno, segundo o mecanismo de KONNOV, com detalhe do mecanismo de reação em cadeia, para uma mistura acetileno-ar com $\Phi = 0,6$ | 108 |
| Figura 3.39 Evolução da algumas espécies químicas no processo de ignição do acetileno, segundo o mecanismo de KONNOV, com detalhe do mecanismo de reação em cadeia, para uma mistura acetileno-ar com $\Phi = 2,2$ | 109 |
| Figura 3.40 Evolução de formaldeído com para dois valores da razão estequiométrica no processo de ignição do acetileno. | 110 |
| Figura 3.41 Formação de óxido nitroso na combustão do acetileno como função da razão estequiométrica e do avanço temporal utilizando o mecanismo de KONNOV. | 111 |
| Figura 3.42 Formação de Dióxido de Nitrogênio na combustão do acetileno como função da razão estequiométrica e do avanço temporal previsto com o mecanismo de KONNOV. | 112 |
| Figura 3.43 Formação de Trióxido de Nitrogênio na combustão do acetileno como função da razão estequiométrica e do avanço temporal utilizando o mecanismo de KONNOV. | 112 |
| Figura 3.44 Comparação da evolução da temperatura no processo de ignição para o propano em condições estequiométricas, utilizando os mecanismos de LIVERMORE e de KONNOV. | 114 |

| | |
|---|-----|
| Figura 3.45 Evolução da temperatura de combustão adiabática para o sistema propano – ar segundo o mecanismo de KONNOV. | 115 |
| Figura 3.46 Distribuição de temperatura em função da razão de estequiometria e do avanço temporal para o sistema propano-ar segundo o mecanismo de LIVERMORE ($0,8 \leq \Phi \leq 2,2$). | 115 |
| Figura 3.47 Evolução de algumas espécies químicas no processo de ignição do sistema propano-ar com razão de estequiometria de $\Phi = 0,6$ | 117 |
| Figura 3.48 Evolução de algumas espécies químicas no processo de ignição do sistema propano-ar com razão de estequiometria de $\Phi = 2,2$ | 118 |
| Figura 3.49 Evolução dos radicais isopropila e n-propila (<i>Isopropyl</i> e <i>n-Propyl</i>) para dois valores da razão de estequiometria no sistema propano-ar segundo o mecanismo de KONNOV..... | 119 |
| Figura 3.50 Evolução dos radicais Metila e Etila para dois valores da razão de estequiometria no sistema propano-ar segundo o mecanismo de KONNOV..... | 120 |
| Figura 3.51 Distribuição de temperatura em função da razão de estequiometria e do avanço temporal para o sistema propano-ar segundo o mecanismo de LIVERMORE aplicado a misturas ricas em combustível ($0,34 \geq \Phi \geq 0,9$). | 122 |
| Figura 3.52 Formação de benzeno no processo de ignição do propano em função da evolução temporal e da razão estequiométrica para misturas ricas em comburente..... | 123 |
| Figura 3.53 Formação de benzeno no processo de ignição do propano em função da evolução temporal e da razão estequiométrica para misturas ricas em combustível..... | 123 |
| Figura 3.54 Formação de <i>Benzofluoranteno</i> no processo de ignição do propano em função da evolução temporal e da razão estequiométrica para misturas pobres em combustível. | 124 |
| Figura 3.55 Formação de <i>Benzofluoranteno</i> no processo de ignição do propano em função da evolução temporal e da razão estequiométrica para misturas ricas em combustível..... | 125 |
| Figura 3.56 Formação de <i>Benz(a)anthracene</i> no processo de ignição do propano em função da evolução temporal e da razão estequiométrica para misturas ricas em comburente. | 125 |
| Figura 3.57 Formação de <i>Benz(a)anthracene</i> no processo de ignição do propano em função da evolução temporal e da razão estequiométrica para misturas ricas em combustível..... | 126 |
| Figura 3.58 Evolução da temperatura de combustão para misturas ricas em comburente no sistema Butano-Ar ($1,0 \leq \Phi \leq 2,2$). | 128 |
| Figura 3.59 Evolução da temperatura de combustão para misturas ricas em combustível no sistema Butano-Ar ($0,34 \leq \Phi \leq 0,9$). | 129 |

| | |
|--|-----|
| Figura 3.60 Formação e posterior destruição de acetileno no processo de combustão de butano em misturas ricas em comburente..... | 130 |
| Figura 3.61 Formação e posterior destruição de acetileno no processo de combustão de butano em misturas ricas em combustível..... | 130 |
| Figura 3.62 Formação e posterior destruição de metano no processo de combustão de butano em misturas ricas em comburente..... | 131 |
| Figura 3.63 Formação e posterior destruição de metano no processo de combustão de butano em misturas ricas em combustível..... | 131 |
| Figura 3.64 Formação e posterior destruição de propano no processo de combustão de butano em misturas ricas em comburente..... | 132 |
| Figura 3.65 Formação e posterior destruição de propano no processo de combustão de butano em misturas ricas em combustível..... | 132 |
| Figura 3.66 Evolução de algumas espécies no processo de combustão do butano segundo o mecanismo de LIVERMORE para uma mistura com razão estequiométrica de $\Phi = 0,6$ e T inicial de 1300 K..... | 134 |
| Figura 3.67 Evolução de algumas espécies no processo de combustão do butano segundo o mecanismo de LIVERMORE para uma mistura com razão estequiométrica de $\Phi = 0,9$ | 135 |
| Figura 3.68 Formação e posterior destruição de benzeno no processo de combustão de butano em misturas ricas em comburente..... | 136 |
| Figura 3.69 Formação e posterior destruição de benzeno no processo de combustão de butano em misturas ricas em combustível..... | 137 |
| Figura 3.70 Formação e posterior destruição de Benzantraceno no processo de combustão de butano em misturas ricas em comburente..... | 137 |
| Figura 3.71 Formação e posterior destruição de <i>Benzantraceno</i> no processo de combustão de butano em misturas ricas em combustível..... | 138 |
| Figura 3.72 Formação e posterior destruição de Benzofluoranteno no processo de combustão de butano em misturas ricas em comburente..... | 138 |
| Figura 3.73 Formação e posterior destruição de Benzofluoranteno no processo de combustão de butano em misturas ricas em combustível..... | 139 |
| Figura 4.1 Velocidades da onda em um sistema inercial de coordenadas..... | 142 |
| Figura 4.2 Diagrama Pressão – Volume específico..... | 144 |
| Figura 4.3 Curvas de Rankine-Hugoniot e linha de Rayleigh em um processo de deflagração..... | 147 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.4 Curvas de Rankine-Hugoniot e Rayleigh para uma onda de combustão unidimensional. | 148 |
| Figura 4.5 Distribuições de temperatura e concentração numa onda plana de combustão adiabática..... | 151 |
| Figura 4.6 Distribuição de temperatura obtida do PREMIX para chama plana do sistema metano-ar em condições estequiométricas. | 156 |
| Figura 4.7 Evolução axial das frações molares de combustível e comburente e de algumas espécies químicas para uma mistura metano-ar em condições estequiométricas..... | 157 |
| Figura 4.8 Evolução de alguns radicais junto com o peróxido de hidrogênio para o sistema metano-ar em condições estequiométricas. | 158 |
| Figura 4.9 Perfil de algumas espécies estáveis e radicais com o perfil de temperatura (linha pontilhada) para a chama plana laminar de metano estável na boca de um queimador. | 159 |
| Figura 4.10 Perfil de velocidade para a simulação de chama plana estável laminar de metano na boca de um queimador. | 160 |
| Figura 4.11 Perfil de temperatura numa chama estável laminar de acetileno em condições de mistura estequiométrica..... | 161 |
| Figura 4.12 Perfis de concentrações de espécies estáveis para chama plana laminar de acetileno na boca de um queimador. | 162 |
| Figura 4.13 Perfis de alguns radicais junto com o peróxido de hidrogênio para a chama plana laminar estável de acetileno em condições estequiométricas..... | 163 |
| Figura 4.14 Formação e destruição de óxidos de nitrogênio na chama plana de acetileno segundo o mecanismo de KONNOV. | 164 |
| Figura 4.15 Perfil de velocidade na chama plana laminar estável de acetileno na boca de um queimador. | 165 |
| Figura 4.16 Perfil de temperatura numa chama laminar estável de propano, segundo o mecanismo de KONNOV..... | 166 |
| Figura 4.17 Perfis de fração molar de espécies estáveis na simulação de chama plana laminar de propano segundo o mecanismo de KONNOV..... | 167 |
| Figura 4.18 Perfis de alguns radicais junto com o peróxido de hidrogênio para chama plana laminar estável de propano, segundo o mecanismo de KONNOV. | 168 |
| Figura 4.19 Perfil de velocidade na chama plana laminar de propano segundo o mecanismo de KONNOV..... | 169 |
| Figura 5.1 Frações molares de monóxido de carbono e óxido nitroso em equilíbrio, em função da razão de equivalência para quatro hidrocarbonetos..... | 172 |

| | |
|--|-----|
| Figura 5.2 Valores de fração molar de poluentes medidos para motores de combustão interna de ignição por centelha (HEYWOOD, 1988). | 173 |
| Figura 5.3 Formação de radical Etil no modelo zero dimensional para os quatro sistemas reagentes..... | 174 |
| Figura 5.4 Evolução dos radicais metil e etil para dois valores da razão de estequiometria no sistema propano-ar segundo o mecanismo de KONNOV (idêntica à Figura 3.50)..... | 175 |
| Figura 5.5 Perfis de radical etil em simulações de chama plana laminar estável na boca de um queimador..... | 176 |

Lista de Tabelas.

| | |
|--|----|
| Tabela 1.1 Limites de inflamabilidade de diversos hidrocarbonetos em função da direção de propagação da chama (WHITE, 1922, <i>apud</i> SALVI, 1975) | 10 |
| Tabela 1.2 Temperatura de ignição para vários sistemas combustível/comburente na composição estequiométrica..... | 11 |
| Tabela 1.3 Atrasos de ignição para vários sistemas combustível/comburente na composição estequiométrica..... | 12 |
| Tabela 2.1 Número de moles de ar na reação estequiométrica para os diferentes combustíveis analisados neste trabalho. | 17 |
| Tabela 2.2 Propriedades termodinâmicas @ 300 K e 1 atm. | 18 |
| Tabela 2.3 Entalpia de formação @ 300 K e 1 atm..... | 20 |
| Tabela 3.1 Mecanismo cinético de reação para o sistema H_2/O_2 na nomenclatura adequada para CANTERA e CHEMKIN (ver o texto). | 70 |
| Tabela 3.2 Características dos mecanismos cinéticos usados neste trabalho. | 73 |

Resumo.

Este trabalho analisa aspectos da cinética e do equilíbrio químico da combustão de hidrocarbonetos alifáticos saturados e insaturados, exemplificados por metano, acetileno, propano e butano, com ar. Foram analisados os estados de equilíbrio para os produtos de combustão adiabática a pressão constante em toda a faixa de inflamabilidade dos sistemas reagentes. Para a análise do equilíbrio químico foram empregados dois códigos computacionais amplamente reconhecidos na literatura, Stanjan e NASA-CEA. Ambos os códigos empregam o método do potencial do elemento para a determinação dos estados de mínima energia livre de Gibbs no sistema reagente, quantificando as composições das diferentes espécies químicas envolvidas nos processos. Na análise de cinética química, resolveu-se a combustão em reator perfeitamente misturado e em chama plana laminar com reagentes pré-misturados. Foram também empregados dois códigos reconhecidos na literatura, Cantera e ChemKin. Estes códigos empregam o método de Newton para a solução do sistema de equações algébricas obtidas da discretização em diferenças finitas das equações de transporte. Foram utilizados seis mecanismos cinéticos para as diferentes simulações (o mais completo contendo 1205 reações elementares entre 127 espécies químicas e 5 elementos químicos), permitindo fazer uma Análise comparativa dos resultados de cada um deles. Foram calculados os atrasos de ignição térmica em reator perfeitamente misturado (modelo zero-dimensional) e a distribuição da concentração de espécies químicas na propagação em regime permanente de chamas planas laminares (modelo unidimensional). Como resultados principais obtiveram-se os comportamentos do período de indução para a ignição térmica e as evoluções das concentrações das diferentes espécies químicas numa configuração de chama laminar estacionária como função da razão estequiométrica na mistura. Estes resultados encontram aplicação imediata na análise de mecanismos de combustão de hidrocarbonetos.

Palavras Chaves:

Equilíbrio Químico, Cinética Química, Mecanismo Cinético Detalhado, Chama Plana Laminar, Ignição Térmica, Período de Ignição.

Resumen.

Análisis de equilibrio, cinética química de la ignición térmica y propagación de llama plana laminar de mezclas de hidrocarburos leves con aire.

Este trabajo analiza aspectos de la cinética y del equilibrio de la combustión de hidrocarburos alifáticos saturados e insaturados, ejemplificados por metano, acetileno, propano y butano en aire. Fueron analizados los estados de equilibrio para los productos de combustión adiabática a presión constante en todo el rango de inflamabilidad de los sistemas reactivos. Para el análisis de equilibrio químico fueron empleados dos códigos computacionales ampliamente reconocidos en la literatura, Stanjan y NASA-CEA. Ambos códigos usan el método de potencial del elemento para la determinación de los estados de mínima energía libre de Gibbs en el sistema reactivo, cuantificando las composiciones de las diferentes especies químicas envueltas en los procesos. En el análisis de cinética química, fueron abordados los procesos de combustión en reactor perfectamente mezclado y en llama plana laminar con reactivos premezclados. Fueron también empleados dos códigos reconocidos en la literatura, CANTERA e CHEMKIN. Estos códigos emplean el método de Newton para la solución de ecuaciones algebraicas obtenidas de la discretización en diferencias finitas de las ecuaciones de transporte. Fueron utilizados seis mecanismos cinéticos en las diferentes simulaciones (el más completo con 1205 reacciones elementares entre 127 especies químicas y 5 elementos químicos) permitiendo hacer un análisis comparativo de los resultados de cada uno de ellos. Fueron calculados atrasos de ignición térmica en reactor perfectamente mezclado (modelo cero-dimensional) y la distribución de la concentración de especies químicas en la propagación en régimen permanente de llamas planas laminares (modelo unidimensional). Como resultados principales fueron obtenidos los comportamientos del periodo de inducción para la ignición térmica e las evoluciones de las concentraciones de las diferentes especies químicas en una configuración de llama laminar estable como función de la razón estequiométrica en la mezcla reactiva. Estos resultados encuentran aplicación inmediata en el análisis de mecanismos de combustión de hidrocarburos.

Palabras Claves:

Equilibrio Químico, Cinética Química, Mecanismo Cinético Detallado, Llama Plana Laminar, Ignición Térmica, Periodo de Ignición.

Abstract.

Equilibrium, chemical kinetics of thermal ignition and laminar flat flame propagation analysis of mixtures of light hydrocarbons with air.

This work analyses the chemical equilibrium and kinetics of the combustion of saturated and unsaturated aliphatic hydrocarbons (methane, propane and butane) with air. The equilibrium states for the adiabatic and isobaric combustion products were analyzed for the entire range of flammability of the reagent systems. Two well-known computational codes were employed in the analyses of the chemical equilibrium, Stanjan and NASA-CEA. Both codes used to quantify the different chemical species present in the process are based on the method of element potentials, for determining the states of minimum Gibbs free-energy for the reagent systems. A perfectly stirred reactor and laminar flat flame configurations were used to analyze the chemical kinetics. Other two well-know computational codes were employed to the solution of the transport equations, Cantera and ChemKin. These codes are based on the Newton method for the solution of the system of algebraic equations obtained from the discretization in finite differences of the transport equations. A comparison of six kinetic mechanisms is presented (the most complete with 1205 elementary reaction among 127 chemical species and 5 chemical elements). The main results obtained are the behaviors of the induction period for the thermal ignition and the distribution of the concentration of the chemical species in a stationary laminar flame as a function of the stoichiometry of the premixed reagent mixture. These results find immediate application in the analysis of the hydrocarbon combustion mechanisms.

Keywords:

Chemical Equilibrium, Chemical Kinetics, Detailed Kinetic Mechanism, Laminar Flat Flame, Ignition Delay, Induction Period.

Capítulo 1 .

Introdução.

Este trabalho apresenta uma visão qualitativa e quantitativa dos fenômenos termodinâmicos, químicos e físicos dos processos de combustão de hidrocarbonetos leves em ar. Combustão, num sentido mais amplo, entende-se como o conjunto de reações químicas que se desenvolvem de forma relativamente rápida, de caráter exotérmico, com ou sem manifestações do tipo de radiações visíveis, em fase gasosa ou heterogênea e sem exigir necessariamente a presença de oxigênio. Numa forma mais restrita, chamas podem ser definidas como reações de combustão que se propagam com velocidades inferiores à velocidade do som, acompanhadas normalmente de radiações visíveis.

O estudo dos fenômenos ligados à combustão fundamenta-se em princípios químicos e físicos. Nas manifestações com níveis térmicos pouco elevados, como por exemplo, em chamas frias e nas condições limite de auto-ignição e auto-propagação, são os processos químicos os que possuem maior importância. Por outro lado, nas condições de chamas estáveis (altas temperaturas e pressões acima das atmosféricas) são os fatores físicos os que assumem um papel predominante. A forma e a estrutura da chama e por consequência os mecanismos de liberação de calor nas condições de chama estável dependem, além da cinética das reações químicas, da aerodinâmica do sistema, da geometria e presença de superfícies sólidas, do nível de turbulência no fluido, da homogeneidade da mistura dos reagentes e de outros parâmetros de caráter puramente físico.

Os fenômenos químicos se desenvolvem de uma forma bastante complexa, dado que na maioria dos casos, estas reações são produzidas com os reagentes em movimento e com fortes gradientes de temperatura. A análise teórica de problemas de combustão em fase gasosa requer a solução de equações que descrevem o movimento da parte fluida (equação de conservação da massa e equação de conservação da quantidade de movimento linear), a energia interna ou entalpia (equação de conservação de energia) e a concentração de espécies químicas (equação de conservação da massa de espécies químicas) presentes no problema. Estas equações estão sujeitas a condições de contorno e iniciais, e da sua solução obtêm-se os campos de velocidade, pressão, temperatura e concentração de espécies químicas. Mesmo nas situações mais idealizadas, a solução é numérica e realizada com códigos computacionais capazes de tratar os diversos acoplamentos entre as equações.

Em especial um acoplamento bastante importante é o acoplamento entre a temperatura, pressão, concentrações de espécies químicas e as taxas de reação química locais. Este acoplamento se dá através da descrição e modelagem da cinética química da combustão, a qual necessita também da termoquímica da mistura multicomponente reativa. Nos casos mais simples, a taxa de reação é modelada como dependente apenas da concentração de combustível ou oxidante através de uma reação global, irreversível, combustível + oxidante \rightarrow produtos. Este tipo de modelagem permite apenas prever a evolução global da temperatura do sistema, visto que a termoquímica é satisfeita globalmente. Porém, não permite verificar a influência da presença e concentração de espécies químicas na taxa de reação, nas propriedades termodinâmicas e de transporte, nos fenômenos de ignição e extinção próximos a paredes, nas situações de escoamentos com elevada taxa de deformação, na estabilização de chamas e por fim, na previsão da formação de poluentes. Portanto, uma análise minuciosa deve levar em consideração a distribuição espacial detalhada das variáveis físico-químicas que caracterizam a mistura reativa, como pressão, temperatura e concentração das espécies químicas. Isto é possível apenas com o uso de mecanismos cinéticos detalhados.

Neste trabalho analisa-se a propagação de chamas laminares planas, pré-misturadas, de combustão de hidrocarbonetos leves com ar, com enfoque no uso de mecanismos detalhados de cinética química. A seguir, aspectos gerais de combustão são discutidos de forma a introduzir os conceitos referentes à propagação de chamas.

1.1 Chamas Pré-Misturadas e Não Pré-Misturadas

O enfoque deste trabalho são as chamas pré-misturadas, porém, várias discussões são pertinentes à análise de chamas não pré-misturadas e, portanto cabe uma discussão geral sobre diferenças entre estas chamas. Para isto, o Bico de Bunsen será usado como exemplo.

Antes da aplicação do queimador do tipo Bico de Bunsen em equipamentos de aquecimento e iluminação, utilizavam-se, essencialmente, chamas formadas da combustão de gases injetados no ambiente a partir de orifícios injetores, sem a mistura prévia com ar (LEWIS e VON ELBE, 1961). Eram luminosas, caracterizadas por temperaturas não muito altas, com tendência na maior parte dos casos a depositar carbono sobre as superfícies frias com as quais entravam em contato. A chama obtida com o bico de Bunsen constituiu uma novidade decisiva por seu aspecto diferente: era clara, capaz de fornecer uma quantidade de calor intensa e altas temperaturas, ficava livre de fuligem e não escurecia as paredes.

O princípio fundamental no qual se baseia o Bico de Bunsen é o da mistura do gás com o ar, obtida aproveitando a quantidade de movimento linear do gás, em um ponto que precede a zona onde a chama se produz. O gás sai pelo injetor situado na parte inferior do tubo do queimador, próximo às aberturas que permitem a entrada do ar primário. Por efeito da quantidade de movimento linear do jato de gás, gera-se uma zona de depressão que provoca a aspiração do ar primário e a sucessiva mistura deste com o combustível, numa zona de mistura contínua à zona de depressão. A mistura que percorre esta zona deve ter uma velocidade suficiente para impedir que a chama que se forma depois da ignição, na extremidade livre do tubo, penetre no interior do queimador. Como a velocidade do escoamento gasoso na borda do queimador é zero, a chama se une a este, tomando a forma de um cone com o vértice no eixo do tubo. No entanto, verifica-se normalmente que esta parcela de mistura prévia com o ar não é capaz de fornecer todo o ar estequiométrico necessário para a combustão. Na combustão completa do gás, participa também o ar circundante à chama, o qual penetra na zona de reação por difusão a partir do ambiente externo. Esta quantidade de ar que complementa a combustão do gás, podendo completá-la ou não, é denominada de ar secundário.

As chamas descritas acima são denominadas chamas pré-misturadas, não pré-misturadas (chamadas tradicionalmente de chamas de difusão) e parcialmente pré-misturadas. O conceito de chama pré-misturada envolve o estado dos reagentes a montante da chama, na direção principal do escoamento. Neste conceito, assume-se que os reagentes necessários à combustão provêm de um processo de mistura prévia, antes de entrar na chama. No caso das chamas não pré-misturadas existe um processo de mistura local dos reagentes, acontecendo na própria zona de reação. Este processo de mistura local é realizado via difusão das espécies químicas reagentes na zona de reação. Nas chamas parcialmente pré-misturadas, como no caso do Bico de Bunsen, parte da quantidade de ar estequiométrico é adicionada em pré-mistura com o combustível, o chamado ar primário, enquanto que a parte restante é adicionada a partir do ambiente externo, o chamado ar secundário.

A Figura 1.1 apresenta um esquema das distribuições de temperatura e concentração de espécies químicas em uma chama pré-misturada. Nesta figura, o gradiente na cor vermelha representa a difusão de calor e espécies químicas da zona de reação à montante e à jusante da chama. A difusão de calor e espécies químicas à montante da chama é o que gera um pré-aquecimento da mistura que escoar na direção da chama. É precisamente a taxa desta difusão de calor e espécies químicas que vai gerar condições de propagação da chama, como será analisado no Capítulo 4.

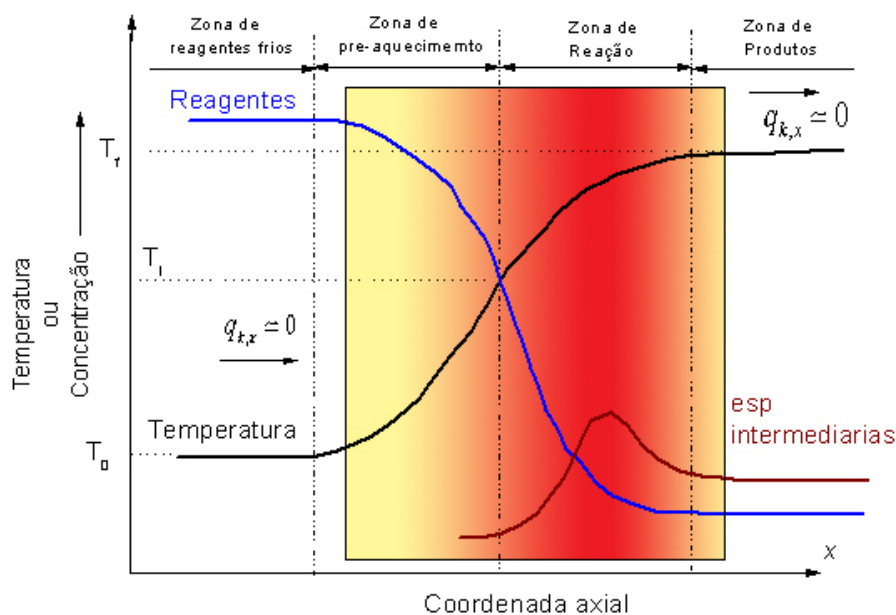


Figura 1.1 Difusão de calor e espécies químicas numa chama pré-misturada laminar.

Um parâmetro frequentemente utilizado na caracterização de chamas pré-misturadas é a velocidade de chama. Existem várias definições para a velocidade de chama (POINSOT e VEYNANTE, 2000). Aqui será adotada como velocidade de chama a velocidade de consumo dos reagentes, dada pela integração da taxa de reação sobre todo o domínio formado pelo fluido. Considerando uma chama laminar localmente plana estacionária em relação a um referencial fixo no laboratório, esta velocidade de chama torna-se igual à componente normal à frente de chama da velocidade da mistura gasosa ainda sem queimar. Ainda, para uma chama totalmente plana propagando-se em direção normal ao escoamento unidimensional, esta pode ser calculada como o quociente entre o fluxo volumétrico de gás a montante e a área total da chama.

Do ponto de vista de aplicação, as chamas pré-misturadas são usualmente estabilizadas por meio de uma cabeça de fogo. Esta consiste no componente mecânico no qual escoam a mistura gasosa, imediatamente antes de esta entrar em combustão. A função principal da cabeça de fogo é, por meio da extração de calor, reduzir a velocidade de chama até um valor perto da velocidade de entrada do escoamento, desta forma, estabilizando a chama. Se a extração de calor ultrapassar um valor crítico, a chama extingue-se.

Na **Figura 1.2** mostram-se as distribuições de concentração de reagentes e produtos na seção transversal de uma chama não pré-misturada em regime laminar. A distribuição de temperatura tem um comportamento similar à distribuição dos produtos de combustão.

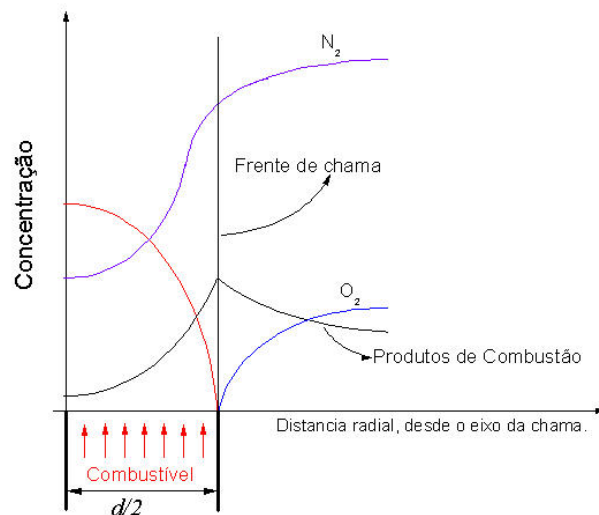


Figura 1.2 Distribuições de concentração de reagentes e produtos na seção transversal de uma chama não pré-misturada.

Enquanto que a velocidade de propagação nas chamas pré-misturadas é definida pela velocidade do escoamento da mistura entrando na chama, nas chamas não pré-misturadas a velocidade de propagação não é definida, já que os escoamentos dos reagentes estão sempre separados por uma camada de produtos de combustão. A zona de reação de uma chama não pré-misturada é geralmente mais dilatada que a de uma chama pré-misturada e deve ser entendida como uma região de transição entre um ambiente constituído pelo combustível puro, e outro, formado pelo comburente puro. A zona de reação gera produtos de combustão que sofrem difusão tanto em direção do comburente como do combustível, diluindo os dois reagentes. Na região onde há proporções estequiométricas de combustível e comburente se tem o máximo de temperatura.

Nas chamas parcialmente pré-misturadas, existem componentes das duas chamas descritas acima. Existe uma velocidade de chama determinada pela combustão da parcela de ar primário e um comportamento de difusão do ar secundário determinando o consumo final do combustível. Quando o acesso de ar secundário é restringido por condições de difusão, pela presença de outras chamas ou pela presença de uma superfície sólida pode não haver combustão completa do combustível gerando produtos intermediários, como o monóxido de carbono, e até mesmo particulados.

Dependendo da velocidade e do nível de turbulência do escoamento as chamas podem ocorrer de forma turbulenta. A presença de movimentos turbulentos tende a diminuir a diferença entre as chamas pré-misturadas e não pré-misturadas, pois o movimento irregular do combustível nas chamas não pré-misturadas de alta turbulência pode fornecer uma mistura

parcial com o ar circundante, antes que o gás chegue à zona de reação (gerando um comportamento similar ao das chamas pré-misturadas). Este trabalho não enfoca na propagação de chamas turbulentas.

1.2 Regimes de Combustão e Estrutura de Chamas Pré-Misuradas.

Em geral, um combustível pode reagir com o comburente, de forma homogênea, segundo três diferentes regimes. No primeiro, de oxidação lenta, atinge-se uma temperatura limitada à qual a reação oxidante e o processo de liberação de calor têm lugar com baixas velocidades específicas e às vezes sem manifestações visíveis. No segundo, uma mistura combustível/comburente de determinada composição é induzida a reagir por meio de uma fonte localizada de calor obtendo-se uma onda de deflagração. O terceiro refere-se às chamadas ondas de detonação que podem obter-se diretamente, ou, se as condições ambientais permitirem, por transição de uma onda precedente de deflagração.

O regime de interesse neste trabalho é o regime das ondas de deflagração (chamas subsônicas) pré-misturadas. Conforme mostrado na **Figura 1.1**, a zona de reação divide a mistura de gases em reagidos e não reagidos. A produção específica de calor na zona de reação é bastante elevada. A região anterior (à montante) da zona de reação é a zona de pré-aquecimento e a região posterior (à jusante) é a zona de pós-reação. A análise simplificada a seguir visa introduzir alguns conceitos básicos relacionados à estrutura e propagação de chamas pré-misturadas.

A **Figura 1.3** adaptada de LEWIS e VON ELBE (1968) mostra a evolução da temperatura numa frente de chama gerada pela combustão de gases pré-misturados. O gás que entra na zona de reação à esquerda, à temperatura T_e é pré-aquecido por condução de calor, por causa do gradiente ali existente. Quando atinge a temperatura T_1 (temperatura de ignição) inicia-se a transformação exotérmica, que continua na zona de reação com aumento da temperatura dos gases até atingir o valor de T_s característico dos gases queimados

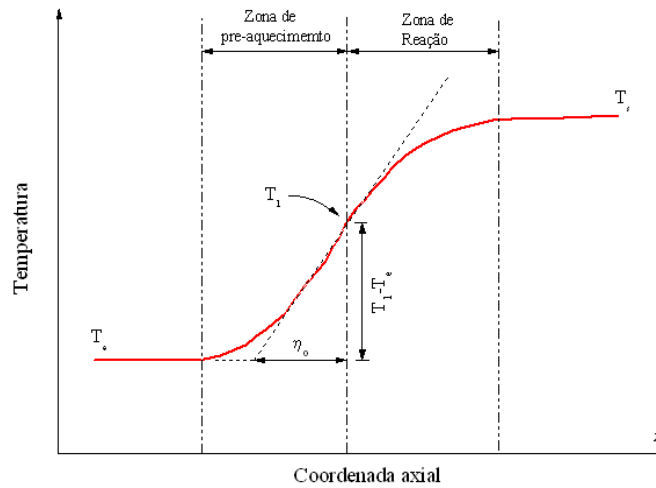


Figura 1.3 Distribuição de temperatura numa frente de chama (onda de deflagração) (LEWIS e VON ELBE, 1968).

Na zona de pós-reação reações mais lentas (como as de formação de NO) podem continuar acontecendo se as condições de temperatura permitir. A temperatura T_1 corresponde ao ponto de inflexão da curva. Quanto mais rápida é a reação, mais fina resulta a zona de reação e mais escarpado é o gradiente de temperatura na zona de reação.

A tangente ao ponto de inflexão prolongada até encontrar a linha paralela às abscissas com ordenada T_e define uma espessura característica da onda η_0 . Este valor é função das dimensões da zona de pré-aquecimento. Assumindo que não existe reação química antes de T_1 e que T_e é a temperatura para $x \rightarrow \infty$ a seguinte análise de ordem de magnitude pode ser estabelecida:

$$c_p \rho_i v_f (T_1 - T_e) = k \frac{dT}{dx} \sim k (T_1 - T_e) \frac{1}{\eta_0} \quad [1-1]$$

onde c_p é o calor específico da mistura gasosa, ρ_i é a massa específica da mistura ainda sem queimar, v_f é a velocidade de chama e k é a condutividade térmica da mistura gasosa.

Isolando a espessura característica da onda, se obtém:

$$\eta_0 \sim \frac{k}{C_p \rho_i v_f} \equiv \frac{\alpha}{v_f} \quad [1-2]$$

Desta forma, η_0 é proporcional à razão entre a difusividade térmica da mistura (α) e a velocidade de chama. Assumindo que a região de reação é extremadamente fina (energia de

ativação alta), esta espessura térmica é assumida como uma definição de espessura da chama. Esta espessura é da ordem de 0,1 mm a 10 mm, dependendo da mistura, pressão e temperatura inicial T_e . A análise acima será expandida no Capítulo 4, com uma definição mais precisa dos efeitos termodinâmicos, cinéticos e de transporte que definem a estrutura da chama pré-misturada.

1.3 Características Gerais da Formação de Chamas Pré-Misturadas

Em queimadores pré-misturados a chama se propaga em sentido contrário ao escoamento de reagentes e a sua posição é estacionária. A variação nas condições de entrada tais como vazão de combustível, razão de estequiometria ou pré-aquecimento podem eventualmente gerar uma situação não estacionária, tornando a chama instável. Uma chama é considerada estável numa faixa de parâmetros de entrada se a variação de qualquer um destes parâmetros dentro da faixa indicada não gera um deslocamento da posição da chama. Deslocamentos na posição da chama podem torná-la instável, retrocedendo ou avançando na direção do escoamento, gerando o retrocesso ou o desprendimento da chama.

A propagação da frente de chama se dá a partir da ignição da mistura reagente em um local onde as características de estequiometria, pressão e temperatura permitirem. Mesmo que geralmente assumido que a ignição se dê por uma fonte de calor, esta pode ser também produzida por átomos e radicais livres que atuam como propagadores de cadeia cinética na reação química. Uma vez que o fluxo de calor e a difusão destas espécies ativas têm iniciado a reação química na camada adjacente no combustível, esta camada se converte em fonte de calor e propagadores de cadeia cinética, e é capaz de inicializar a reação na seguinte camada de combustível.

Estas observações levam à definição de limites de explosão e de inflamabilidade. Os limites de explosão correspondem aos valores de pressão e temperatura, máximos e mínimos, para os quais uma mistura reagente em determinada estequiometria é capaz de iniciar e manter a formação de uma população de radicais, de forma homogênea, que torna a combustão auto-sustentável. Portanto, são limites definidos pela termoquímica e pela cinética química. Os limites de inflamabilidade, por sua vez, são os limites inferior e superior de estequiometria entre os quais, em determinada pressão e temperatura, ocorre a propagação estável de uma chama pré-misturada. Estes limites, portanto, além de aspectos de termoquímica e cinética química, dependem de aspectos físicos, relacionados com a transferência de calor e massa na região da chama. Para chamas que apresentam curvatura,

outros aspectos ligados ao escoamento são importantes, porém, estes aspectos não são discutidos aqui. A seguir, discutem-se estes limites.

1.3.1 Limites de explosão.

Os limites de explosão definem o intervalo de pressão e temperatura dentro do qual ocorre a combustão. SALVI (1975) relata que existe um limite inferior da ordem de 10^{-3} atmosferas no qual todas as chamas tendem a extinguir-se. O limite superior depende de cada mistura reagente. A **Figura 1.4** mostra as características gerais de limites de explosão de misturas estequiométricas de hidrocarbonetos em ar.

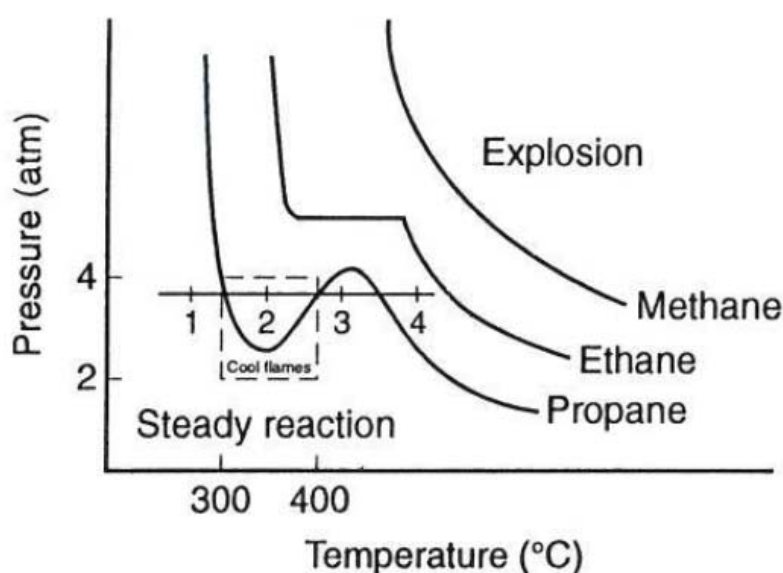


Figura 1.4 Características gerais de limites de explosão de hidrocarbonetos em ar (GLASSMANN, 1996).

Na **Figura 1.4** são mostrados os limites de explosão do metano, C1; etano, C2; e propano, C3. Nota-se que em dada pressão, a temperatura de explosão para o propano é menor que para o metano, devido à menor energia de ligação existente entre os átomos formando o propano. Isto resulta em maior facilidade de rompimento de ligações durante choques moleculares e com isso a maior facilidade de formação de uma população de radicais que sustenta as reações de combustão.

No caso de hidrocarbonetos mais pesados, na direção das parafinas C7 e C8, a região de chamas frias indicada na figura se desloca para baixo (GLASSMAN, 1996).

1.3.2 Limites de inflamabilidade.

Partindo das misturas estequiométricas de combustível-comburente e variando as concentrações tanto para misturas ricas como para misturas pobres em combustível, chega-se em ambos os casos a misturas limite, nas quais o calor fornecido por uma mistura em combustão resulta insuficiente para propagar a chama para o ambiente circundante por difusão térmica molecular. Estes são os limites superior e inferior de inflamabilidade. Estes limites mudam para diferentes valores de pressão e temperatura.

Os limites encontram-se em ambos extremos da composição estequiométrica e fecham o campo das misturas ricas por um lado e das pobres pelo outro. Os valores dependem do método de ignição, do equipamento com o qual se efetuam as medições, do estado de escoamento dos gases e da direção de propagação da chama. Os valores estão vinculados ao calor de reação, à condutividade térmica, à velocidade de difusão e aos calores específicos dos diversos componentes. Como exemplo, a **Tabela 1.1**, obtida por WHITE (1922) (*apud* SALVI, 1975), mostra como variam os limites ao variar a direção de propagação da chama. Nesta tabela, a razão estequiométrica é definida com base em massa de combustível, ou seja, misturas ricas em combustível tem razão estequiométrica maior que 1.

Tabela 1.1 Limites de inflamabilidade de diversos hidrocarbonetos em função da direção de propagação da chama (WHITE, 1922, *apud* SALVI, 1975)

| | | Porcentagem de combustível em Volume | | Razão estequiométrica | |
|--------------|-------------|--------------------------------------|----------|-----------------------|----------|
| Mistura | Propagação | Inferior | Superior | Inferior | Superior |
| Metano - Ar | Ascendente | 5.35 | 14.85 | 0.54 | 1.5 |
| | Horizontal | 5.4 | 13.95 | 0.54 | 1.4 |
| | Descendente | 5.95 | 13.35 | 0.6 | 1.4 |
| Etano - Ar | Ascendente | 3.12 | 14.95 | 0.54 | 2.6 |
| | Horizontal | 3.15 | 12.85 | 0.54 | 2.3 |
| | Descendente | 3.26 | 10.15 | 0.56 | 1.9 |
| Pentano - Ar | Ascendente | 1.42 | 8 | 0.55 | 3 |
| | Horizontal | 1.44 | 7.45 | 0.56 | 3.2 |
| | Descendente | 1.48 | 4.64 | 0.57 | 1.9 |

| | | | | | |
|--------------|-------------|------|------|------|-----|
| Benzeno - Ar | Ascendente | 1.45 | 7.45 | 0.53 | 2.8 |
| | Horizontal | 1.46 | 6.65 | 0.53 | 2.5 |
| | Descendente | 1.48 | 5.55 | 0.54 | 2.1 |

1.3.3 Atraso de Ignição (Tempo de Indução).

Conforme visto acima, uma mistura combustível pode inflamar-se de forma homogênea ao atingir o limite inferior de explosão. No entanto, mesmo estando em condições adequadas de composição, temperatura e pressão, a combustão não se processa de forma instantânea. Podem-se distinguir dois períodos. Inicialmente, existe um período no qual ocorrem reações preliminares de oxidação em velocidades mais lentas, denominado período de indução. Neste período, o combustível principal sofre pirólise gerando espécies químicas responsáveis pela reações de propagação e a mistura aquece-se de forma relativamente lenta. Então, a mistura atinge uma condição na qual o crescimento da temperatura se torna muito mais rápido, evidenciando o que se chama de ignição da mistura. Este ponto de ignição pode ser reconhecido como sendo um determinado valor de temperatura, como certo incremento de temperatura acima da temperatura inicial, ou como certo valor de concentração de determinada espécie química. A forma mais simples de reconhecer a ignição consiste em determinar uma temperatura na qual a taxa de crescimento desta se torna suficientemente alta e denominar este valor de temperatura de ignição. Na **Tabela 1.2** apresenta-se um resumo de alguns resultados obtidos no Capítulo 3 deste documento. Os valores apresentados são para misturas de composição estequiométrica para os diversos combustíveis, especificando o mecanismo cinético empregado e o nível térmico inicial do sistema.

Tabela 1.2 Temperatura de ignição para vários sistemas combustível/comburente na composição estequiométrica.

| Sistema | Temperatura inicial do sistema [K] | Temperatura de Ignição [K] | Mecanismo Cinético |
|---------------------|------------------------------------|----------------------------|------------------------|
| Metano-Ar | 1450 | 1850 | GRIMech 3.0 |
| | 1450 | 1850 | KONNOV |
| Acetileno-Ar | 1500 | 1900 | KONNOV |
| | 1500 | 1900 | Simplificado acetileno |
| Propano-Ar | 1250 | 1650 | KONNOV |

| | | | |
|-------------------|------|------|-----------|
| | 1400 | 1800 | Livermore |
| nButano-Ar | 1300 | 1700 | Livermore |

A **Tabela 1.3** apresenta os atrasos de ignição térmica (tempo de indução) para vários sistemas combustível/comburente, obtidos no Capítulo 3 deste texto para diferentes temperaturas iniciais, na composição estequiométrica.

Tabela 1.3 Atrasos de ignição para vários sistemas combustível/comburente na composição estequiométrica.

| Sistema | Temperatura inicial do sistema [K] | Atraso de Ignição [s] | Mecanismo Cinético |
|---------------------|------------------------------------|------------------------|------------------------|
| Metano-Ar | 1450 | 0.188×10^{-2} | GRIMech 3.0 |
| | 1450 | 0.105×10^{-2} | KONNOV |
| Acetileno-Ar | 1500 | 0.811×10^{-5} | KONNOV |
| | 1500 | 0.273×10^{-4} | Simplificado acetileno |
| Propano-Ar | 1250 | 0.104×10^{-2} | KONNOV |
| | 1400 | 0.646×10^{-3} | Livermore |
| nButano-Ar | 1300 | 0.712×10^{-3} | Livermore |

Observa-se que os valores são da ordem de 1×10^{-5} a 1×10^{-3} (micro a milisegundos), dependendo da mistura reagente e da temperatura inicial. O aumento de temperatura tende a diminuir o tempo de indução. A mudança da estrutura do hidrocarboneto tem um efeito forte no tempo de indução. Por exemplo, o acetileno apresenta os menores tempos de indução quando comparado com os outros hidrocarbonetos na **Tabela 1.3**, que resulta da natureza da ligação tripla entre os dois carbonos.

Do ponto de vista das aplicações, a iniciação e o apagamento das chamas são parâmetros importantes no estudo da combustão. Na ignição, a produção de calor e espécies ativas gera a iniciação e aceleração do processo de reação em cadeia. Na extinção, a redução da produção de calor e da população de radicais torna o processo de reação em cadeia lento e incapaz de manter a propagação da chama. A ignição requer a presença um iniciador. Este pode ser tanto uma descarga elétrica como uma fonte de calor tal como um fio incandescente ou uma chama piloto. Para a combustão de uma mistura inflamável, SALVI (1975) indica que a quantidade mínima de energia necessária, no caso de ignições instantâneas (faíscas) deve ser

proporcional a $1/p^2$, sendo p a pressão total da mistura reagente. No caso de fontes de calor permanentes como fios incandescentes ou chamas piloto, deve-se levar em conta o fator tempo, a geometria local e a difusividade térmica da mistura. A extinção por perda de calor ou *quenching* ocorre quando a interação com uma superfície sólida ocorre em tal magnitude que a temperatura da chama cai a valores abaixo do que seria necessário para garantir a sua propagação. Pode ser observado numa chama que sai de uma tubulação. Tal efeito ocorre devido às perdas de calor localizadas na zona de contato com as bordas e aos efeitos de destruição na parede dos radicais ativos através dos quais desenvolve-se a combustão. A dinâmica da extinção não será estudada neste trabalho. Finalmente, do ponto de vista de segurança em processos de combustão, tanto a energia mínima de ignição como a distância mínima entre paredes frias e a chama são parâmetros importantes. O primeiro representa a mínima quantidade de energia para que a chama possa propagar-se, e o segundo representa a dimensão mínima do canal que a chama requer para propagar-se SALVI (1975), GLASSMAN (1996), WARNATZ (1999) LEWIS e VON ELBE (1968). Estes aspectos mais aplicados em combustão não serão analisados neste trabalho. O enfoque dado aqui é um enfoque de fundamentos centrado na cinética química e sua influência na ignição e na propagação de chamas laminares em misturas de hidrocarbonetos leves e ar.

A seguir os fundamentos termodinâmicos e cinéticos das reações de combustão não revisados. Na sequência a ignição e propagação de chama laminar de metano, acetileno, butano e propano são analisados. A escolha destes hidrocarbonetos deveu-se a importância dos caminhos de reação destes na combustão de combustíveis industriais, como gás natural e GLP, e na combustão de combustíveis líquidos, como gasolina e diesel. Nota-se que os caminhos elementares de oxidação destes hidrocarbonetos repetem-se na combustão de hidrocarbonetos mais pesados. Este estudo é uma primeira etapa no desenvolvimento de conhecimento e de metodologia de Análise de combustíveis com peso molecular maior.

O texto é organizado da seguinte forma: os Capítulos 2 e 3 revisam os fundamentos de termodinâmica e cinética química. O Capítulo 4 revisa os fundamentos e analisa as chamas laminares de três dos quatro combustíveis selecionados (metano, acetileno e propano). O Capítulo 5 sumariza os principais aspectos observados e é seguido pelo Capítulo 6 com a conclusão do trabalho.

Capítulo 2 .

Termoquímica.

As leis da termodinâmica permitem calcular a liberação da energia ocorrida em um processo de combustão, assim como a temperatura e composição de equilíbrio dos produtos de combustão. Os princípios básicos que são aplicados para estes cálculos são a primeira lei (conservação de energia) e a segunda lei da termodinâmica. Devido às elevadas temperaturas usualmente encontradas nos processos de combustão, uma variedade de espécies químicas podem ser formadas, e cálculos corretos de liberação de energia, composição dos produtos e temperatura requerem uma análise acoplada da primeira e segunda leis.

No presente trabalho foram tratados quatro hidrocarbonetos como combustíveis: Metano (CH_4), Acetileno (C_2H_2), Propano (C_3H_8) e isoButano (*iso*- C_4H_{10}). Ainda, considerou-se uma mistura de propano e iso-butano típica do GLP. O comburente usado em todos os cálculos foi ar seco padrão, 21 % Oxigênio (O_2) e 79 % Nitrogênio (N_2)

As espécies químicas consideradas foram:

- Para reagentes, Combustível, (C_nH_m), Nitrogênio e Oxigênio molecular (N_2 , O_2) respectivamente.
- Para produtos foram consideradas mais treze espécies: o carbono grafite ($C_{(gr)}$) monóxido e dióxido de carbono (CO e CO_2 , respectivamente), hidrogênio atômico e molecular (H e H_2), dióxido de hidrogênio (HO_2), água (H_2O), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), nitrogênio atômico (N), óxido nitroso (NO), óxido de nitrogênio (NO_2), oxigênio atômico (O) e radical hidroxila (OH).

Estas espécies químicas foram seleccionadas como produtos de combustão tendo em vista a importância de cada uma delas no processo de equilíbrio e cinética química.

2.1 Conceitos e definições.

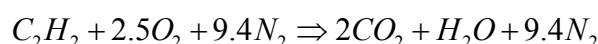
2.1.1 Estequiometria.

Uma reação química pode ser escrita usando uma simbologia adequada para representar a conservação da massa para as várias espécies químicas na forma

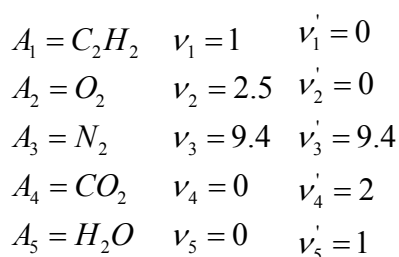


onde A_i representa a espécie química i (reagente ou produto), ν_i , ν'_i são os coeficientes estequiométricos ou número de moles da espécie i (reagente ou produto), e os somatórios ocorrem sobre todas as espécies químicas.

Um exemplo da aplicação da equação [2.1] para o sistema acetileno-ar é a reação global



para a qual,



Para o exemplo dado, a mistura combustível-comburente é chamada de “estequiométrica”; isto é, nem o combustível nem o oxigênio estão presentes em excesso na mistura reagente. Todo o carbono contido no combustível é oxidado para formar CO_2 e todo o hidrogênio é oxidado para formar H_2O . Misturas contendo excesso de ar (ou oxigênio) são chamadas de “misturas pobres” enquanto que as misturas contendo combustível em excesso são chamadas de “misturas ricas”.

A estequiometria é especificada em termos da razão entre as quantidades de combustível e ar ou combustível e oxidante em base molar ou mássica. No presente trabalho define-se a razão de estequiometria (Φ), em base molar, como sendo:

$$\Phi = \frac{(Ar / Combustível)}{(Ar / Combustível)_{Estq.}} \quad [2-2]$$

Desta forma, pode-se definir a quantidade de “Ar estequiométrico” para cada um dos combustíveis em termos de número de moles de ar na reação estequiométrica α_{estq} . Na

Tabela 2.1 listam-se estes valores para cada um dos combustíveis analisados.

Tabela 2.1 Número de moles de ar na reação estequiométrica para os diferentes combustíveis analisados neste trabalho.

| Combustível | CH ₄ Metano | C ₂ H ₂ Acetileno | C ₃ H ₈ Propano | C ₄ H ₁₀ , isobutano Butano | GLP 64% C ₄ H ₁₀ e 36% C ₃ H ₈ |
|-----------------|---------------------------|--|--|--|---|
| α_{estq} | 2 | 2.5 | 5 | 6.5 | 5.96 |

2.1.2 Energia Sensível e Energia Química.

Em sistemas de substâncias quimicamente reagentes ideais a energia interna total é o somatório de todas as energias internas de cada componente,

$$U = \sum N_i \hat{u}_i = \sum m_i u_i \quad [2-3]$$

onde N_i é o número de moles da espécie i , \hat{u}_i é a energia interna molar (kJ/mol ou kcal/mol) da espécie i (o símbolo “^” representa uma quantidade molar), m_i é a massa da espécie i e u_i é a energia interna por unidade de massa da espécie i (kJ/kg ou kcal/kg).

A energia interna molar (ou mássica) é composta por duas parcelas, energia interna sensível (quantificando o movimento interno e translacional dos átomos ou moléculas) e a energia química (quantificando a energia contida nas ligações químicas nas moléculas),

$$\hat{u}_i = (\hat{u}_i)_{Sensível} + (\hat{e}_i)_{Química} \quad [2-4]$$

$$(\hat{u}_i)_{Sensível} = (\hat{u}_i)_{Translacional} + (\hat{u}_i)_{Rotacional} + (\hat{u}_i)_{Vibracional} + (\hat{u}_i)_{Eletrônica} \quad [2-5]$$

A energia interna sensível pode ser obtida a pressão constante, por

$$(\hat{u}_i)_{Sensível} = \int_{T_{ref}}^T \hat{c}_{vi} dT \quad [2-6]$$

onde T_{ref} é uma temperatura de referencia arbitrária.

A entalpia molar da espécie i , \hat{h}_i , é

$$\hat{h}_i = \hat{u}_i + P_i \hat{v}_i = (\hat{u}_i)_{Sensível} + P_i \hat{v}_i + (\hat{e}_i)_{Química} \quad [2-7]$$

Como,

$$\left(\hat{h}_i\right)_{Sensível} = \left(\hat{u}_i\right)_{Sensível} + P_i \hat{v}_i \quad [2-8]$$

tem-se,

$$\hat{h}_i = \left(\hat{h}_i\right)_{Sensível} + \left(\hat{e}_i\right)_{Química} \quad [2-9]$$

sendo a entalpia sensível, a pressão constante, dada por

$$\left(\hat{h}_i\right)_{Sensível} = \int_{T_{ref}}^T \hat{c}_{p,i} dT \quad [2-10]$$

A energia interna específica ou a entalpia específica podem ser expressas em base molar ou mássica, da seguinte forma:

$$\hat{u} = U / N_{Total} = \sum (N_i / N_{Total}) \hat{u}_i = \sum X_i \hat{u}_i \quad [2-11]$$

$$\hat{h} = H / N_{Total} = \sum X_i \hat{h}_i \quad [2-12]$$

ou,

$$u = U / m_{Total} = \sum (m_i / m_{Total}) u_i = \sum Y_i u_i \quad [2-13]$$

$$h = H / m_{Total} = \sum Y_i h_i \quad [2-14]$$

onde X_i e Y_i são as frações molar e mássica da espécie i na mistura, respectivamente.

Os valores da energia interna e entalpia específica podem ser obtidos de diferentes fontes, como por exemplo, as tabelas da JANAF (JANAF-NIST, 1998). Na **Tabela 2.2** apresentam-se estes valores obtidos pelo código computacional STANJAN (1995) a temperatura de 300 K e pressão de 1 atm, utilizando os polinômios da NASA CEA-NASA ThermoBuild (2003), para calcular as propriedades termoquímicas (entalpia e entropia) das espécies químicas.

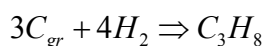
Tabela 2.2 Propriedades termodinâmicas @ 300 K e 1 atm.

| Combustível | CH ₄ Metano | C ₂ H ₂ Acetileno | C ₃ H ₈ Propano | C ₄ H ₁₀ , isobutano. Butano | GLP 64% C ₄ H ₁₀ e 36% C ₃ H ₈ |
|---------------------------|---------------------------|--|--|---|---|
| Energia Interna (J/kg) | -4,818×10 ⁶ | 8,671×10 ⁶ | -2,427×10 ⁶ | -2,204×10 ⁶ | -2,270×10 ⁶ |
| Entalpia (J/kg) | -4,662×10 ⁶ | 8,767×10 ⁶ | -2,370×10 ⁶ | -2,161×10 ⁶ | -2,223×10 ⁶ |

2.1.3 Entalpia de Formação.

Em cálculos termoquímicos, a energia armazenada nas ligações químicas de uma molécula, $\hat{e}_{química}$, é expressa em termos de uma entalpia ou calor de formação. A entalpia de formação de uma espécie é definida como a diferença entre a entalpia da espécie na temperatura de referência e a entalpia das espécies de referência das quais é ela formada, também à temperatura de referência.

Pode-se ilustrar a definição da entalpia de formação com o propano, a temperatura de 300 K e pressão de 1 atm, através da seguinte reação química,



O hidrogênio molecular é a forma mais estável termodinamicamente (menor valor da função de Gibbs) do hidrogênio a 300 K e 1 atm, o mesmo ocorre com a forma grafitica do carbono.

Pelo conceito de entalpia de formação,

$$\Delta_f \hat{h}_{C_3H_8}(300K) = \hat{h}_{C_3H_8}(300K) - 3\hat{h}_{C_{gr}}(300K) - 4\hat{h}_{H_2}(300K) \quad [2-15]$$

Com os dados das entalpias de cada elemento,

$$\Delta_f \hat{h}_{C_3H_8}(300K) = -104,544(kJ/mol) - 3(0.016)(kJ/mol) - 4(0.053)(kJ/mol) \quad [2-16]$$

$$\Delta_f \hat{h}_{C_3H_8}(300K) = -104,804(kJ/mol) \quad [2-17]$$

Assim como ocorre com os valores da energia interna e da entalpia, o valor da entalpia de formação pode ser obtido de diversas fontes. A **Tabela 2.3** lista os valores das entalpias de formação listadas na base de dados da NASA, à temperatura de 300 K e pressão de 1 atm.

Tabela 2.3 Entalpia de formação @ 300 K e 1 atm.

| Combustível | CH ₄ Metano | C ₂ H ₂ Acetileno | C ₃ H ₈ Propano | C ₄ H ₁₀ Isobutano | GLP 64% C ₄ H ₁₀ e 36% C ₃ H ₈ |
|--------------------------|---------------------------|--|--|---|---|
| $\Delta_f h$ (kJ/mol) | -74,656 | 228,196 | -104,804 | -135,141 | **** |

2.2 Primeira Lei da Termodinâmica Aplicada a Sistemas Reagentes.

2.2.1 Expressões para a Primeira Lei da Termodinâmica.

A primeira lei da termodinâmica estabelece que para um sistema fechado ou volume material, tem-se

$$\Delta E = \delta Q + \delta W \quad [2-18]$$

Para uma substância simples compressível, isto é, uma substância pura para a qual o trabalho PdV é o único trabalho reversível, e na ausência de variação de energia cinética e potencial, a primeira lei para uma massa de controle (um sistema que não tem transferência de massa através das suas fronteiras), pode ser escrita como

$$\delta Q - PdV = dU \quad [2-19]$$

onde dU é a variação na energia interna e δQ é o calor transferido através das fronteiras do sistema durante o processo.

Para um processo a volume constante, $dV = 0$, então

$$dU = d(U_{Sensível} + E_{Química}) = \delta Q \quad [2-20]$$

onde,

$$E_{Química} = \sum N_i (\hat{e}_i)_{Química} \quad [2-21]$$

Para um processo adiabático a volume constante,

$$dU_{Sensível} = -dE_{Química} \quad [2-22]$$

A primeira lei para um sistema pode também ser expressa em termos da entalpia,

$$H = U + PV \quad [2-23]$$

$$\delta Q + VdP = dH \quad [2-24]$$

Para um processo adiabático a pressão constante,

$$dH_{Sensível} = -dE_{Química} \quad [2-25]$$

A expressão da primeira lei também pode ser escrita em termos de taxas. Para um volume de controle (um sistema que pode trocar massa com a vizinhança), a expressão da primeira lei em regime permanente é:

$$\dot{H}_{Saida} = \dot{H}_{Entrada} + \dot{Q} + \dot{W} \quad [2-26]$$

onde \dot{H} é o fluxo de entalpia (kJ/s ou kcal/s) através das fronteiras do sistema, associado com o fluxo molar (ou mássico) $\sum N_i \hat{h}_i$, \dot{Q} é o fluxo de calor através das fronteiras do sistema, e \dot{W} é a taxa de variação do trabalho líquido com a vizinhança (potência).

Para um processo adiabático, com $\dot{W} = 0$,

$$\dot{H}_{Saida} = \left[\dot{H}_{Sensível} + E_{Química} \right]_{Saida} = \dot{H}_{Entrada} = \left[\dot{H}_{Sensível} + E_{Química} \right]_{Entrada} \quad [2-27]$$

2.2.2 Calor de Reação.

A primeira lei da termodinâmica pode ser aplicada isoladamente (sem a segunda lei) para calcular a quantidade de energia liberada ou absorvida em uma reação química, contanto que a distribuição de produtos seja conhecida.

Quando uma mistura de um mol de combustível e uma quantidade estequiométrica de ar entram em um reator em fluxo estável e, em estado de referência padrão (1 bar e 25 °C), e os produtos saturados de combustão (CO_2 , H_2O e N_2) saem no mesmo estado de referência, a

energia liberada é chamada de Calor de Reação padrão ou Calor de Combustão do combustível. Para um processo a pressão constante,

$$\Delta H_c(298K) = H_{prod}(298K) - H_{reag}(298K) = -\Delta_f \hat{h}_{reag}(298K) + \sum \nu_i \Delta_f \hat{h}_i(298K)_{prod} \quad [2-28]$$

De forma geral, o calor de reação é a diferença da entalpia dos produtos e reagentes para uma reação qualquer. Observa-se que, o calor de combustão é negativo para reações exotérmicas, reações que liberam calor, e positivo para reações endotérmicas, que absorvem calor. O calor de combustão depende também da fase na qual se encontram os produtos, já que o calor de formação depende também da fase.

2.2.3 Temperatura de Combustão Adiabática.

A primeira lei da termodinâmica também pode ser usada isoladamente para calcular a temperatura dos produtos de combustão, para uma mistura de reagentes conhecida numa temperatura inicial dada, se a composição do produto de combustão é conhecida. Em um processo de combustão adiabática, a temperatura dos produtos é a temperatura final que pode ser atingida pelo estado inicial da mistura reagente. Esta temperatura é conhecida como temperatura de combustão (chama) adiabática.

Dois casos limites são de interesse geral: combustão a volume constante e combustão a pressão constante. No presente trabalho somente cálculos de combustão a pressão constante foram realizados. A seguir, ilustra-se o procedimento para o cálculo da temperatura de combustão adiabática para um processo a pressão constante.

Da primeira lei da termodinâmica para o processo em regime permanente tem-se

$$H_{prod}(T_2) = H_{reag}(T_1) \quad [2-29]$$

onde T_1 e T_2 são as temperaturas dos reagentes e produtos respectivamente. As entalpias totais das misturas são

$$H_{prod} = \sum \nu_i' \hat{h}_i(T_2) \quad [2-30]$$

$$H_{reag} = \sum \nu_i \hat{h}_i(T_1) \quad [2-31]$$

nas quais, $\hat{h}_i(T)$ inclui tanto a energia sensível, quanto a energia química,

$$\hat{h}_i(T) = \Delta_f \hat{h}_i(T_{ref}) + \left[\hat{h}_i(T) - \hat{h}_i(T_{ref}) \right]_{Sensível} \quad [2-32]$$

Já que a composição e temperatura da mistura reagente são conhecidas, torna-se simples calcular a entalpia dos reagentes. A temperatura desconhecida de interesse é T_2 a qual pode ser determinada quando a composição dos produtos é conhecida. Para o processo adiabático, a composição dos produtos é a composição dos produtos em equilíbrio químico, a qual é dependente da temperatura, como será visto na seção 2.3.

Rearranjando a equação da primeira lei obtém-se

$$\left(\sum \nu_i' \int_{T_{ref}}^T \hat{c}_{p,i} dT \right)_{prod} = \left(\sum \nu_i \Delta_f \hat{h}_i(298K) \right)_{reag} - \left(\sum \nu_i' \Delta_f \hat{h}_i(298K) \right)_{prod} = -\Delta H_{reag}(298K) \quad [2-33]$$

A solução da equação da energia é obtida de forma iterativa, já que a maioria dos calores específicos dos produtos de combustão são funções não lineares da temperatura.

A **Figura 2.1** apresenta a variação da temperatura de combustão em função da razão de estequiometria, para os quatro combustíveis analisados. Os cálculos foram realizados com o *NASA Lewis Equilibrium Program CEA* de McBRIDE e GORDON (2003). Estas curvas levam em consideração a composição de equilíbrio dos produtos de combustão. O comportamento atípico observado para a curva do acetileno será discutido na seção 2.4.4.2.

O cálculo da temperatura de combustão adiabática, conforme a equação da energia [2.33] requer o conhecimento da composição dos produtos de combustão para que a integral do calor específico (entalpia sensível) possa ser avaliada.

Em geral, a composição dos produtos de combustão depende de T_2 , e deste modo, só a primeira lei não é suficiente para definir o estado termodinâmico dos produtos da combustão. Uma completa especificação dos produtos de combustão requer a introdução da segunda lei da termodinâmica na análise para determinar a composição de equilíbrio dos produtos da combustão.

A próxima seção apresenta os princípios relacionados ao equilíbrio químico.

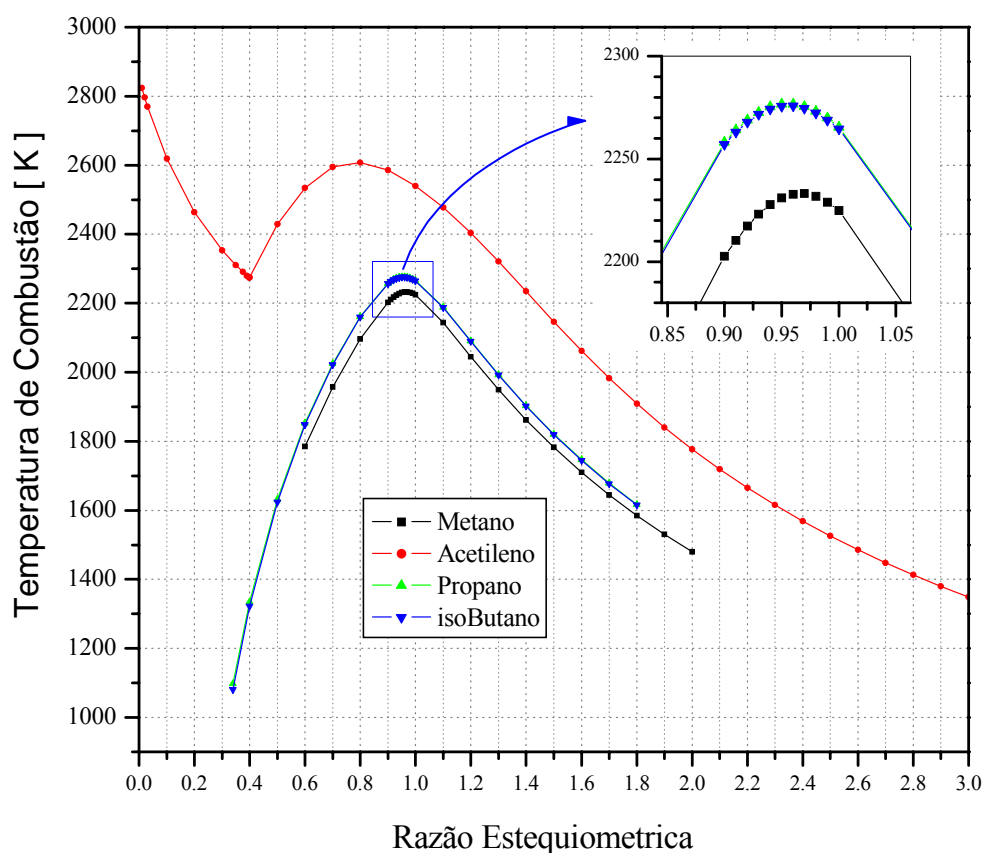


Figura 2.1 Temperatura de combustão adiabática para os hidrocarbonetos de interesse.

2.3 Equilíbrio Químico.

2.3.1 Introdução.

Poucas reações procedem em uma só direção. A maioria é reversível, ao menos em certo grau. No início de um processo reversível a reação ocorre no sentido da formação de produtos. Quando se formam algumas moléculas de produto, o processo inverso começa a se estabelecer e as moléculas de reagentes são formadas a partir das moléculas de produtos. Atinge-se o **Equilíbrio Químico** quando as velocidades das reações, tanto num sentido quanto no outro, se igualam, e as concentrações totais de reagentes e produtos permanecem constantes.

O equilíbrio químico é dinâmico, o que indica que a reação que ocorre num sentido (\rightarrow) tem a mesma taxa de desenvolvimento que a reação que ocorre no sentido inverso (\leftarrow).

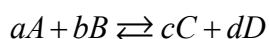
A existência de um equilíbrio dinâmico significa que a reação química nem sempre caminha para um final; ao invés disto, alguns reagentes e produtos coexistem no sistema. Este equilíbrio dinâmico é um estado que parece que nada está ocorrendo. Porém, é um estado no qual as reações diretas e inversas ocorrem simultaneamente.

Em uma reação química em equilíbrio as concentrações (ou pressões parciais) dos reagentes e produtos estão em um estado estacionário, isto é, elas não se alteram. Costuma-se incluir o próprio combustível, como produto de combustão, não querendo dizer com isto que o combustível possa se formar a partir daqueles primeiros, segundos, ou terceiros produtos, mas que a reação da cadeia inicial pode, devido a algum fator, não ser completada, sobrando combustível por se oxidar. É essa parcela de combustível não oxidado que vai fazer parte e influenciar o equilíbrio químico do sistema. Como resultado do equilíbrio químico nos produtos de combustão, costuma-se falar de “produtos de combustão em equilíbrio”. Observa-se que em processos de escoamento é freqüente que a temperatura dos gases diminua antes que o equilíbrio possa ser atingido (por perda de calor). Obtém-se neste caso uma mistura com composição parcialmente congelada.

2.3.2 Lei de Ação das Massas.

O conceito que descreve em termos quantitativos o equilíbrio químico foi proposto por GULDBERG e WAAGE em 1864. Eles observaram que a concentração molar dos reagentes e produtos em uma reação química em equilíbrio sempre obedecia a uma certa relação, característica para cada tipo de reação e dependente apenas da temperatura, a qual eles denominaram de constante de equilíbrio. Eles propuseram a lei de ação de massas para resumir suas conclusões, cujo enunciado é o seguinte: “A velocidade de uma reação química é diretamente proporcional às concentrações dos reagentes”. Observaram que o fator importante na determinação da velocidade ou taxa de uma reação química não é apenas a quantidade de reagente, mais sim, a quantidade de reagente por unidade de volume.

Para um equilíbrio químico na forma de:



o quociente da reação:

$$Q_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K_c = \frac{k_f}{k_r} \quad [2-34]$$

avaliado através das concentrações molares em equilíbrio (simbolizadas por $[]$) dos reagentes e produtos, é igual a uma constante, K_c , a qual tem um valor específico para cada reação química e temperatura.

O quociente da reação é igual à expressão da constante de equilíbrio. Porém, para pressões parciais ou concentrações dos reagentes e produtos fora do sistema em equilíbrio, tem-se: $Q < K$ indica que a reação está ocorrendo em direção à formação de produtos, $Q > K$ indica que a reação está ocorrendo no sentido inverso, isto é, para os reagentes e $Q = K$ indica que a reação está em equilíbrio, e usa-se K no lugar de Q .

2.3.3 Equilíbrio Homogêneo e Heterogêneo.

O equilíbrio químico, no qual todas as espécies químicas estão na mesma fase ou estado físico, é chamado de equilíbrio homogêneo. O equilíbrio heterogêneo é aquele no qual pelo menos uma espécie química, está em uma fase diferente das outras. Por exemplo, a pressão de vapor de um líquido é descrita como sendo a pressão exercida por um vapor quando ele está num estado de equilíbrio dinâmico com seu líquido (líquido \leftrightarrow vapor). Neste caso, duas fases coexistem no sistema, logo se trata de um equilíbrio heterogêneo. Ainda, no caso do sistema acetileno-ar, tem-se equilíbrio químico heterogêneo até $\Phi = 0,3985$, a partir do qual o carbono sólido deixa de existir nos produtos de combustão, conforme será discutido na seção 2.4.4.2.

2.3.4 Fatores que influem no equilíbrio.

Quando uma reação química atinge o equilíbrio ela tem a tendência de permanecer assim indefinidamente, desde que não haja uma perturbação externa. As mudanças nas condições experimentais podem alterar o balanço e deslocar a posição do equilíbrio para fazer que seja formada uma maior ou menor quantidade de produto, quando se diz que a posição do equilíbrio se desloca, respectivamente, para direita ou esquerda. Os fatores externos capazes de perturbar o equilíbrio de uma reação química são concentração das espécies químicas, pressão e temperatura.

O princípio de **Le Chatelier** estabelece que: “Quando se provoca uma perturbação sobre um sistema em equilíbrio, este se desloca no sentido que tende a anular esta perturbação, procurando ajustar-se a um novo equilíbrio”.

2.3.4.1 Efeito da adição de reagentes.

Adição de reagentes a uma reação química em equilíbrio resulta em aumento da concentração ou pressão parcial dos produtos. A adição de produtos a uma reação química é o inverso da adição de reagentes, ou seja, vai ocorrer o aumento da concentração ou pressão parcial dos reagentes. Em outras palavras, o aumento da concentração de uma substância desloca o equilíbrio no sentido de consumo desta substância, e a diminuição da concentração de uma substância desloca o equilíbrio no sentido da sua formação.

2.3.4.2 Efeito da pressão.

Todos os equilíbrios químicos são afetados de alguma forma pela pressão exercida no sistema, porém, na maioria dos casos, a constante de equilíbrio varia muito pouco com a pressão. Quando gases estão envolvidos na reação em equilíbrio, o efeito da pressão se torna mais significativo.

De acordo com o princípio de *Le Chatelier*, um equilíbrio na fase gasosa responde a um aumento na pressão fazendo com que a reação se desloque no sentido em que diminua este aumento na pressão. Deste modo o aumento da pressão de uma reação desloca o equilíbrio no sentido da contração do volume. Isto é obtido com a redução da concentração de espécies químicas com maior número de moles (maiores coeficientes) na reação química de equilíbrio. Por outro lado, uma diminuição da pressão desloca o equilíbrio no sentido da expansão do volume, ou seja, causa um aumento da formação de espécies químicas com maior número de moles.

2.3.4.3 Efeito da temperatura.

Todas as reações químicas em equilíbrio são afetadas pela temperatura e na maioria destes casos o efeito da temperatura é significativo. As constantes de equilíbrios dependem fortemente da temperatura.

O princípio de *Le Chatelier* também pode ser usado para prever como uma reação química em equilíbrio vai responder a uma variação de temperatura. Se a temperatura aumenta, a reação tem tendência de se deslocar em direção ao lado que consuma esta energia adicionada. A **Figura 2.2** representa variação da energia interna em uma reação endotérmica.

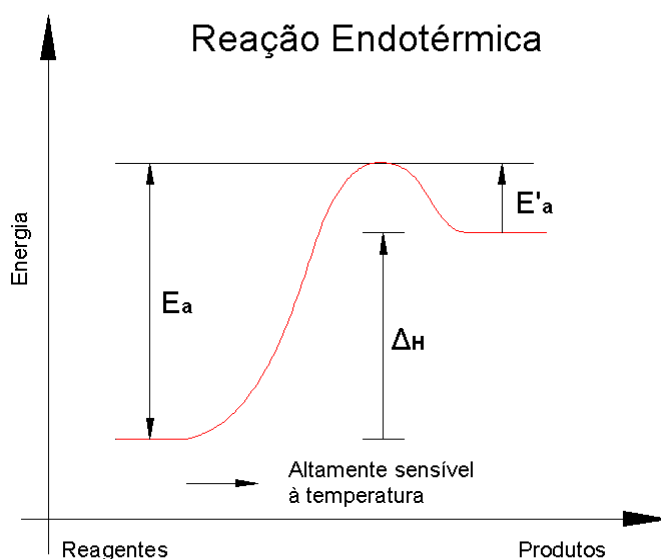


Figura 2.2 Esquema da variação da energia interna em uma reação endotérmica.

Quando a reação ocorre no sentido direto, ela absorve energia do ambiente externo. Portanto, o aumento de temperatura tende a deslocar o equilíbrio de reações endotérmicas na direção dos produtos.

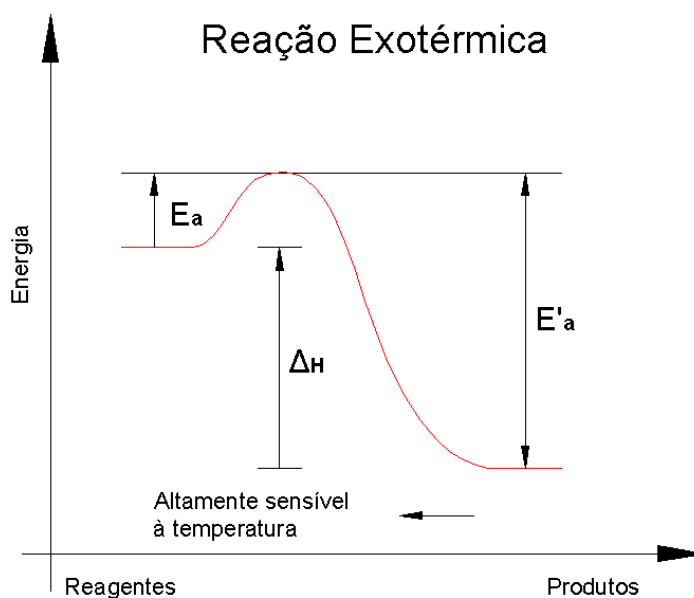


Figura 2.3 Esquema da variação de energia interna em uma reação exotérmica.

O mesmo argumento se aplica à reação exotérmica, **Figura 2.3**. Porém, agora a reação inversa, isto é, dos produtos para os reagentes, é que absorve energia e, portanto, tem o equilíbrio deslocado para os reagentes quando a temperatura aumenta. Em outras palavras, o

aumento da temperatura de uma reação desloca o equilíbrio no sentido dos produtos para uma reação endotérmica e no sentido dos reagentes para uma reação exotérmica.

Um efeito combinado de temperatura e adição de reagentes é a causa do comportamento atípico das curvas de temperatura de combustão e frações molares de equilíbrio para o sistema acetileno-ar, como será discutido na seção 2.4.4.2.

2.4 Segunda Lei da Termodinâmica Aplicada a Sistemas Reagentes.

2.4.1 Condições para o Equilíbrio.

Podem-se desenvolver condições de equilíbrio para qualquer sistema que sofra uma transformação termodinâmica.

Duas situações particulares são importantes: os sistemas isolados, que não trocam massa, calor ou trabalho com o exterior, para os quais a energia interna U e o volume V permanecem constantes, e os sistemas que sofrem troca de calor e trabalho de forma a manter a entalpia H e a pressão P constantes.

Cada um destes será analisado separadamente.

A segunda lei estabelece que para um sistema isolado, isto é, que não troca energia (em forma de calor e/ou trabalho) nem massa com a sua vizinhança, a entropia deverá aumentar ou permanecer constante,

$$dS_{\text{isolado}} \geq 0 \quad [2-35]$$

Em equilíbrio, a entropia de um sistema isolado deverá ter o máximo valor possível, consistente com a massa, energia e volume do sistema, isto é,

$$dS_{\text{isolado}} = 0 \Rightarrow S \rightarrow S_{\text{max}}$$

Para um sistema isolado, composto por N espécies químicas, em uma reação química,

$$S = S(U, V, N_1, \dots, N_N) \quad [2-36]$$

Uma variação de entropia pode ser expressa como função da variação em U, V e N_i por

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} dV + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{U,V,N_j \neq N_i} dN_i \quad [2-37]$$

onde

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = \frac{P}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{U,V,N_j \neq N_i} = -\frac{\bar{\mu}_i}{T} \quad [2-38]$$

representa as definições termodinâmicas de temperatura, pressão e potencial químico da espécie N_i .

Deste modo,

$$dS = \left(\frac{1}{T} \right) dU + \left(\frac{P}{T} \right) dV - \sum_{i=1}^N \left(\frac{\bar{\mu}_i}{T} \right) dN_i \quad [2-39]$$

Para o sistema isolado considerado acima, U e V são constantes (já que não tem transferência de calor nem interação de trabalho) e,

$$dS_{U,V} = -\frac{1}{T} \sum_{i=1}^N (\bar{\mu}_i) dN_i \quad [2-40]$$

Para uma reação química escrita de acordo com a equação [2.1], a variação no número de moles da espécie A_i quando a reação ocorre no sentido dos produtos é:

$$dN_i = (\nu'_i - \nu_i) d\xi \quad [2-41]$$

onde ξ representa uma variável de progresso da reação (algumas vezes referida como sendo o grau de avanço da reação), a qual varia desde 0 (reagentes) até 1 (produtos).

Deste modo,

$$dS_{U,V} = -\frac{1}{T} \sum_{i=1}^N \bar{\mu}_i (\nu'_i - \nu_i) d\xi \quad [2-42]$$

em equilíbrio, $S = S_{max}$, portanto, no equilíbrio,

$$\left(\frac{dS}{d\xi} \right)_{U,V} = \sum_{i=1}^N \bar{\mu}_i (v_i' - v_i) = 0 \quad [2-43]$$

Considere agora um sistema (massa de controle) que tem transferência de calor e interação de trabalho com a sua vizinhança, para o qual T e P são constantes. A primeira lei aplicada à massa de controle resulta,

$$\delta W - \delta Q + dU = PdV - \delta Q + dU = 0 \quad [2-44]$$

e a segunda lei estabelece,

$$dS - \frac{\delta Q}{T} \geq 0 \quad [2-45]$$

Combinando estas duas equações obtém-se,

$$TdS - dU - PdV \geq 0 \quad [2-46]$$

Sendo T e P constantes,

$$d[TS - (U + PV)] = d[TS - H] \geq 0 \quad [2-47]$$

ou,

$$d[H - TS] \leq 0 \quad [2-48]$$

Para continuar este desenvolvimento é conveniente utilizar a Função de Gibbs definida como,

$$G = H - TS \quad [2-49]$$

e, deste modo, a equação [2.48] pode ser escrita por:

$$dG_{T,P} \leq 0 \quad [2-50]$$

Esta equação estabelece que para um processo a temperatura e pressão constante, a função de Gibbs deve decrescer ou manter-se constante. Deste modo, em equilíbrio, a função de Gibbs deverá ser mínima.

Para um sistema composto por N espécies químicas, a função de Gibbs é:

$$G = G(P, T, N_1, \dots, N_N) \quad [2-51]$$

Uma variação de G pode ser expressa por:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N_i} dP + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{P, T, N_j \neq N_i} dN_i \quad [2-52]$$

onde,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{P, T, N_j \neq N_i} = \bar{\mu}_i \quad [2-53]$$

onde $\bar{\mu}_i$, o potencial químico, a energia molar parcial de Gibbs da espécie i . Usando a equação [2.49],

$$dG = dH - TdS - SdT \quad [2-54]$$

Combinando as equações [2.39] e [2.54],

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^N (\bar{\mu}_i) dN_i \quad [2-55]$$

Para T e P constantes,

$$dG_{T,P} = \sum_{i=1}^N \bar{\mu}_i dN_i = \sum_{i=1}^N \bar{\mu}_i (v'_i - v_i) d\xi \quad [2-56]$$

Em equilíbrio,

$$G_{T,P} = G_{\min} \text{ e } \frac{dG_{T,P}}{d\xi} = 0 \quad [2-57]$$

e, portanto,

$$\frac{dG_{T,P}}{d\xi} = \sum_{i=1}^N \bar{\mu}_i (v'_i - v_i) = 0 \quad [2-58]$$

Nota-se que tanto para o processo a U e V constante, como para o processo a H e p constante, resultado final foi o mesmo. Se existirem N espécies químicas formadas por M

elementos atômicos, então ***N-M*** equações, tais como a equação [2.58], são necessárias para determinar a composição única dos produtos da combustão.

2.4.2 Cálculo da Composição em Equilíbrio.

Agora é necessário relacionar os potenciais químicos, $\bar{\mu}_i$, com as concentrações das espécies químicas no sistema reagente. Lembrando que ***G*** é uma propriedade extensiva do sistema, ou seja,

$$G = \sum_{i=1}^N \bar{g}_i N_i \quad [2-59]$$

para uma mistura de substâncias independentes (mistura ideal),

$$\bar{g}_i = \hat{g}_i(T, P, X_i) \quad [2-60]$$

ou seja, a função parcial molar de Gibbs da espécie ***A_i*** na mistura ideal em ***T, P*** é a função molar de Gibbs da espécie ***A_i*** na mistura avaliada como se a espécie ***A_i*** estivesse sozinha no volume do sistema. Para um gás ideal,

$$G = \sum_{i=1}^N \hat{g}_i(T, P_i) N_i \quad [2-61]$$

desta forma, $\bar{\mu}_i = \hat{g}_i$. então,

$$\hat{g}_i = \hat{h}_i(T) - T\hat{s}_i(T, P_i) \quad [2-62]$$

e

$$d\bar{\mu}_i = d\hat{g}_i = d\left[\hat{h}_i(T)\right] - Td\left[\hat{s}_i(T, P_i)\right] - \hat{s}_i(T, P_i)d[T] \quad [2-63]$$

Numa temperatura fixa,

$$d\hat{g}_i = -Td\left[\hat{s}_i(T, P_i)\right] \quad [2-64]$$

Neste caso, a equação de Gibbs estabelece que para um gás perfeito,

$$Td\left[\hat{s}_i(T, P_i)\right] = \hat{R}\left(\frac{dP_i}{P_i}\right) \quad [2-65]$$

Deste modo,

$$d\bar{\mu}_i = -Td[\hat{s}_i(T, P_i)] = \hat{R}Td[\ln(P_i)] \quad [2-66]$$

Integrando esta equação desde a pressão padrão de referência ($P = P^0 = 1,0 \text{ bar}$) até a pressão parcial da espécie A_i , P_i , na mistura,

$$\int_{T, P^0}^{T, P_i} d\bar{\mu}_i = \int_{T, P^0}^{T, P_i} \hat{R}T \ln(P_i) \quad [2-67]$$

$$\bar{\mu}_i(T, P_i) - \bar{\mu}_i(T, P^0) = \hat{R}T \ln\left(\frac{P_i}{P^0}\right) \quad [2-68]$$

Substituindo para $\bar{\mu}_i(T, P_i)$ na equação [2.58],

$$\sum_{i=1}^N (\nu'_i - \nu_i) \bar{\mu}_i(T, P^0) + \hat{R}T \sum_{i=1}^N (\nu'_i - \nu_i) \ln\left(\frac{P_i^*}{P^0}\right) = 0 \quad [2-69]$$

onde P_i^* é a pressão parcial de equilíbrio da espécie i . Reorganizando-se a expressão tem-se,

$$\prod_i \left(\frac{P_i^*}{P^0}\right)^{(\nu'_i - \nu_i)} = \exp\left[-\frac{\sum_{i=1}^N (\nu'_i - \nu_i) \bar{\mu}_i(T, P^0)}{\hat{R}T}\right] \quad [2-70]$$

e definindo-se,

$$\Delta G^0 = \sum_{i=1}^N (\nu'_i - \nu_i) \hat{g}_i(T, P^0) = f(T) \quad [2-71]$$

obtem-se,

$$\prod_i \left(\frac{P_i^*}{P^0}\right)^{(\nu'_i - \nu_i)} = \exp\left[\frac{-\Delta G^0}{\hat{R}T}\right] \quad [2-72]$$

Definindo,

$$\Delta_f \hat{G}_i^0 = \hat{g}_i^0 - \sum_j \nu_j \hat{g}_j^0 \quad [2-73]$$

obtem-se,

$$\Delta G^0 = \sum (\nu'_i - \nu_i) \Delta_f \hat{G}_i^0 = \Delta_f \hat{G}^0 \quad [2-74]$$

e

$$\Delta G^0 = \sum (\nu'_i - \nu_i) \left[\Delta_f \hat{G}_i^0 + \sum \nu_j \hat{G}_j^0 \right] \quad [2-75]$$

visto que

$$\sum (\nu'_i - \nu_i) \sum \nu_j \hat{G}_j^0 = 0 \quad [2-76]$$

porque os reagentes e os produtos têm as mesmas espécies de referência. Deste modo,

$$\prod_i \left(\frac{P_i^*}{P^0} \right)^{(\nu'_i - \nu_i)} = \exp \left(\frac{- \left[\sum (\nu'_i - \nu_i) \Delta_f \hat{G}_i^0 \right]}{\hat{R}T} \right) \quad [2-77]$$

2.4.2.1 Constante de Equilíbrio.

Em muitas tabelas termodinâmicas como, por exemplo, *NIST-JANAF THERMOCHEMICAL TABLES*, o valor de $\Delta_f \hat{G}^0$ é tabelado para espécies individuais em função da temperatura. Com isto é possível calcular $\Delta_f \hat{G}^0$ e, portanto, P_i^* em uma dada temperatura. Como este cálculo é trabalhoso convém desenvolver um procedimento simples. Para este fim, define-se,

$$K_p(T) = \prod_i \left(\frac{P_i^*}{P^0} \right)^{(\nu'_i - \nu_i)} = \exp \left(\frac{-\Delta G^0}{\hat{R}T} \right) \quad [2-78]$$

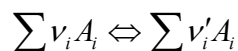
onde $K_p(T)$ é a constante de equilíbrio para a reação de interesse. A reação de formação para a espécie A_i é,



a constante de equilíbrio para esta reação é:

$$K_{Pf,i}(T) = \prod_i \left(\frac{P_i^*}{P^0} \right)^{(\nu'_i - \nu_i)} = \frac{\left(\frac{P_i^*}{P^0} \right)}{\prod_j \left(\frac{P_j^*}{P^0} \right)^{(\nu_j)}} = \exp \left(\frac{-\Delta_f \hat{G}_i^0}{\hat{R}T} \right) \quad [2-80]$$

Para uma reação arbitrária contendo a espécie A_i ,



$$\prod_i \left(\frac{P_i^*}{P^0} \right)^{(\nu'_i - \nu_i)} = K_P(T) = \prod_i (K_{Pf,i})^{(\nu'_i - \nu_i)} \quad [2-81]$$

portanto,

$$K_P(T) = \prod_i (K_{Pf,i})^{(\nu'_i - \nu_i)} \left[\prod_i \left(\frac{P_i^*}{P^0} \right)^{(\nu_j)} \right]^{(\nu'_i - \nu_i)} \quad [2-82]$$

Devido ao fato de que os elementos de referência são comuns para reagentes e produtos, então

$$\log_{10}(K_P) = \sum (\nu'_i - \nu_i) \log_{10}(K_{Pf,i}) \quad [2-83]$$

Assim, o equilíbrio químico é usualmente descrito por qualquer de duas formulações equivalentes, constantes de equilíbrio ou minimização da energia livre de Gibbs.

Outros potenciais termodinâmicos podem ainda ser utilizados para a definição de condições de equilíbrio, como por exemplo, a função de Helmholtz. Quando se deseja utilizar a temperatura e pressão para caracterizar o sistema, a energia livre de Gibbs é mais facilmente minimizada, pois são as suas variáveis naturais. Similarmente a energia de Helmholtz é mais facilmente minimizada se o estado termodinâmico do sistema é caracterizado pela temperatura e a massa específica.

2.4.2.2 Potencial do elemento.

Em muitos sistemas quimicamente reagentes, o número de espécies, N , excede enormemente o número de átomos constituintes, M , de tal modo que o número de equações do tipo [2.78] para determinar completamente o número de moles nos produtos ($N-M$) cresce rapidamente. Assim, a solução torna-se computacionalmente difícil. Uma aproximação alternativa para encontrar o estado de equilíbrio de uma mistura reagente, que é computacionalmente mais eficiente, é chamada de método do potencial do elemento.

Lembrando que em um sistema reagente, quando T e P são fixas, o estado de equilíbrio do sistema é obtido via minimização da energia livre de Gibbs,

$$G = \sum N_j \hat{g}_j \quad [2-84]$$

sujeita à restrição de que o número total de átomos é conservado. O balanço de átomos pode ser escrito como,

$$\sum \eta_{ij} N_j = a_i \quad [2-85]$$

onde η_{ij} é o número de átomos do elemento i na espécie A_j e a_i é o número total de átomos do elemento i no sistema.

Agora,

$$G = G(T, P, N_j) \quad [2-86]$$

e

$$dG_{T,P} = \sum \hat{g}_j dN_j \quad [2-87]$$

sujeito à restrição

$$\sum \eta_{ij} dN_j = da_i = 0 \quad [2-88]$$

Devido à conservação dos átomos, a variável N_j não é completamente livre, e pode ser eliminada da equação [2.87] através do Método dos Multiplicadores de Lagrange. Usando os multiplicadores de Lagrange λ_i , tem-se

$$dG_{T,P} - \sum \lambda_i \sum \eta_{ij} dN_j = 0 \quad [2-89]$$

ou,

$$\sum (\hat{g}_j - \sum \eta_{ij} \lambda_i) dN_j = 0 \quad [2-90]$$

No estado de equilíbrio, os coeficientes para cada dn_j devem desaparecer de modo que,

$$\hat{g}_j = \sum \eta_{ij} \lambda_i \quad [2-91]$$

para cada espécie A_j .

O λ_i é chamado de potencial do elemento i . A forma da equação [2.91] sugere que o potencial do elemento é equivalente à energia molar parcial de Gibbs do átomo i na molécula A_j . Isto implica que cada átomo i contribui com a mesma quantidade da energia de Gibbs do sistema como um todo, independentemente da molécula ou fase do sistema.

Lembrando que para um gás ideal,

$$\hat{g}_j(T, P_j) = \hat{g}_j(T, P) + \hat{R}T \ln(X_j) \quad [2-92]$$

assim a equação [2.91] pode ser escrita como:

$$\hat{g}_j(T, P) + \hat{R}T \ln(X_j) = \sum \eta_{ij} \lambda_i \quad [2-93]$$

ou,

$$X_j = \exp \left[\left(\frac{-\hat{g}_j(T, P)}{\hat{R}T} \right) + \sum \eta_{ij} \left(\frac{\lambda_i}{\hat{R}T} \right) \right] \quad [2-94]$$

ou ainda,

$$\ln(X_j) = \left(\frac{-\hat{g}_j(T, P)}{\hat{R}T} \right) + \sum \eta_{ij} \left(\frac{\lambda_i}{\hat{R}T} \right) \quad [2-95]$$

Tanto as frações molares dos produtos, equação [2.95], como os valores de λ_i são obtidos na solução do sistema de equações.

2.4.3 Cálculos Computacionais de Estados de Equilíbrio.

Em processos de combustão, o cálculo do estado de equilíbrio para uma dada condição inicial, de um sistema com suas restrições é frequentemente difícil devido ao grande número de espécies produzidas na combustão, além da dependência com a temperatura da concentração dos produtos de combustão. Como mostrado acima, o cálculo de equilíbrio químico requer uma análise combinada da primeira e segunda lei da termodinâmica que conduzem a algum processo de minimização. Alguns códigos computacionais foram desenvolvidos com esta finalidade, e são amplamente utilizados, como o **STANJAN Chemical Equilibrium Solver**, e o **CEA2 NASA-GLENN Chemical Equilibrium Program**.

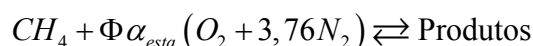
No presente trabalho, foram feitos cálculos com estes programas para os cinco combustíveis. Verifica-se que as respostas dos dois programas são praticamente iguais. Assim de cada um deles foram tomados os dados de interesse para as finalidades desta dissertação.

2.4.4 Resultados das Análises de Equilíbrio Químico.

Aqui são mostrados os resultados do equilíbrio químico para os quatro gases analisados.

2.4.4.1 Equilíbrio Químico para o Metano.

No presente trabalho, analisou-se a composição em equilíbrio dos produtos de combustão adiabática, a pressão constante, com os reagentes a 298 K, fazendo uma discretização no eixo estequiométrico, em toda a faixa de inflamabilidade, segundo a reação:



onde α_{estq} representa o coeficiente para combustão sob condições estequiométricas apresentado na **Tabela 2.1** e Φ é o desvio em direção à misturas ricas ou pobres em ar respectivamente (razão de estequiometria).

Os resultados foram obtidos para valores de Φ entre 0,6 e 2,0 com passo de 0,1. Na região entre 0,91 e 0,99 foram utilizados passos de 0,01. Este refino foi realizado com objetivo de encontrar com melhor exatidão o valor da temperatura de combustão adiabática máxima. O maior valor da temperatura de combustão adiabática, segundo os códigos de equilíbrio químico utilizados, foi de 2233,06 K para $\Phi = 0,97$.

A **Figura 2.4** ilustra as variações da fração molar das espécies químicas em equilíbrio termodinâmico em função da razão de estequiometria Φ para a combustão adiabática a pressão constante do metano.

BARRETO (2002) apresenta resultados similares para o mesmo sistema, porém, considerando um número inferior de espécies químicas. Um padrão esperado é observado na figura 2.6, ou seja, a queda das frações molares de CO e H_2 na medida em que a mistura torna-se rica em ar ($\Phi > 1$).

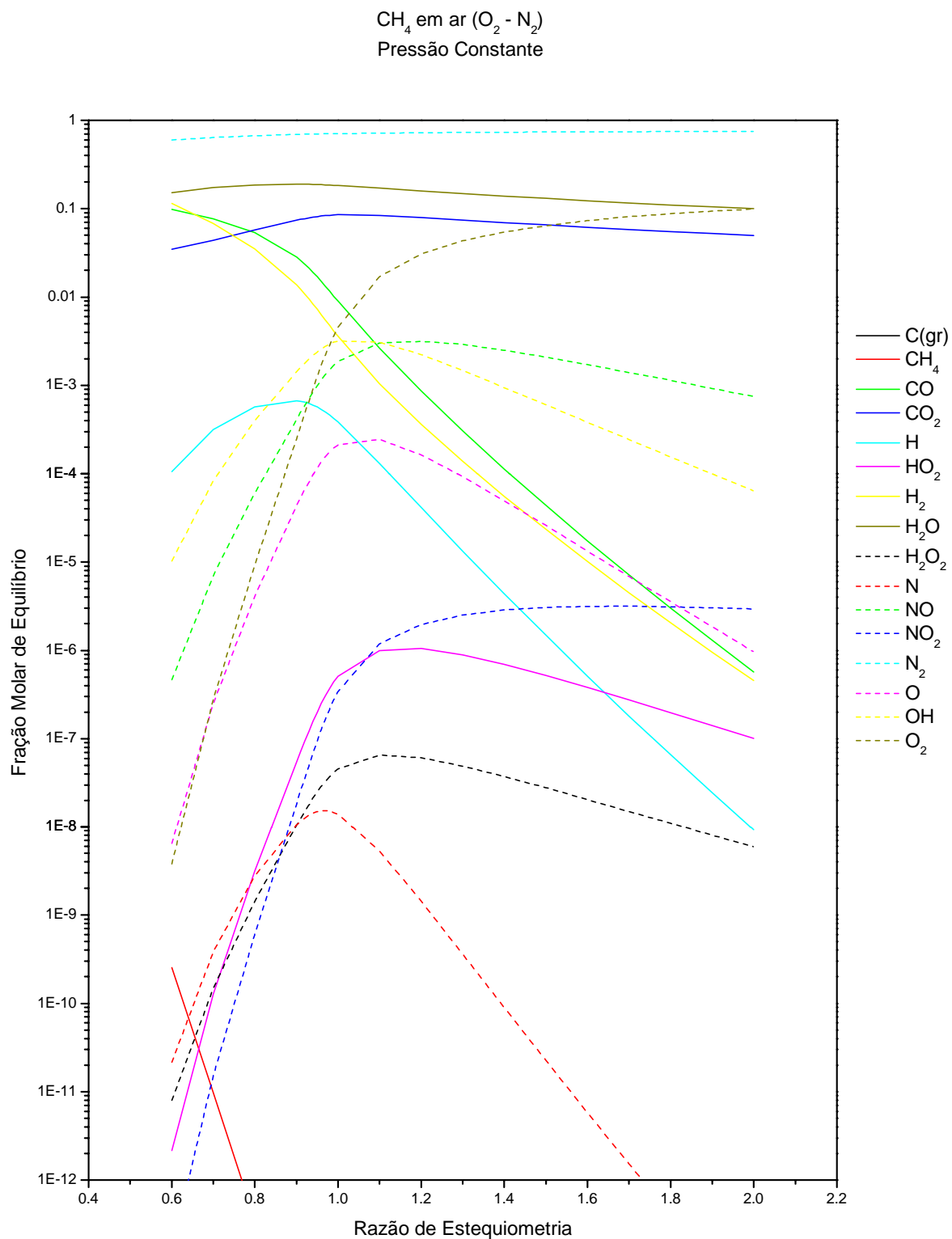


Figura 2.4 Variação das frações molares de equilíbrio dos produtos para a combustão adiabática do metano a pressão constante do metano, em função da razão de estequiometria.

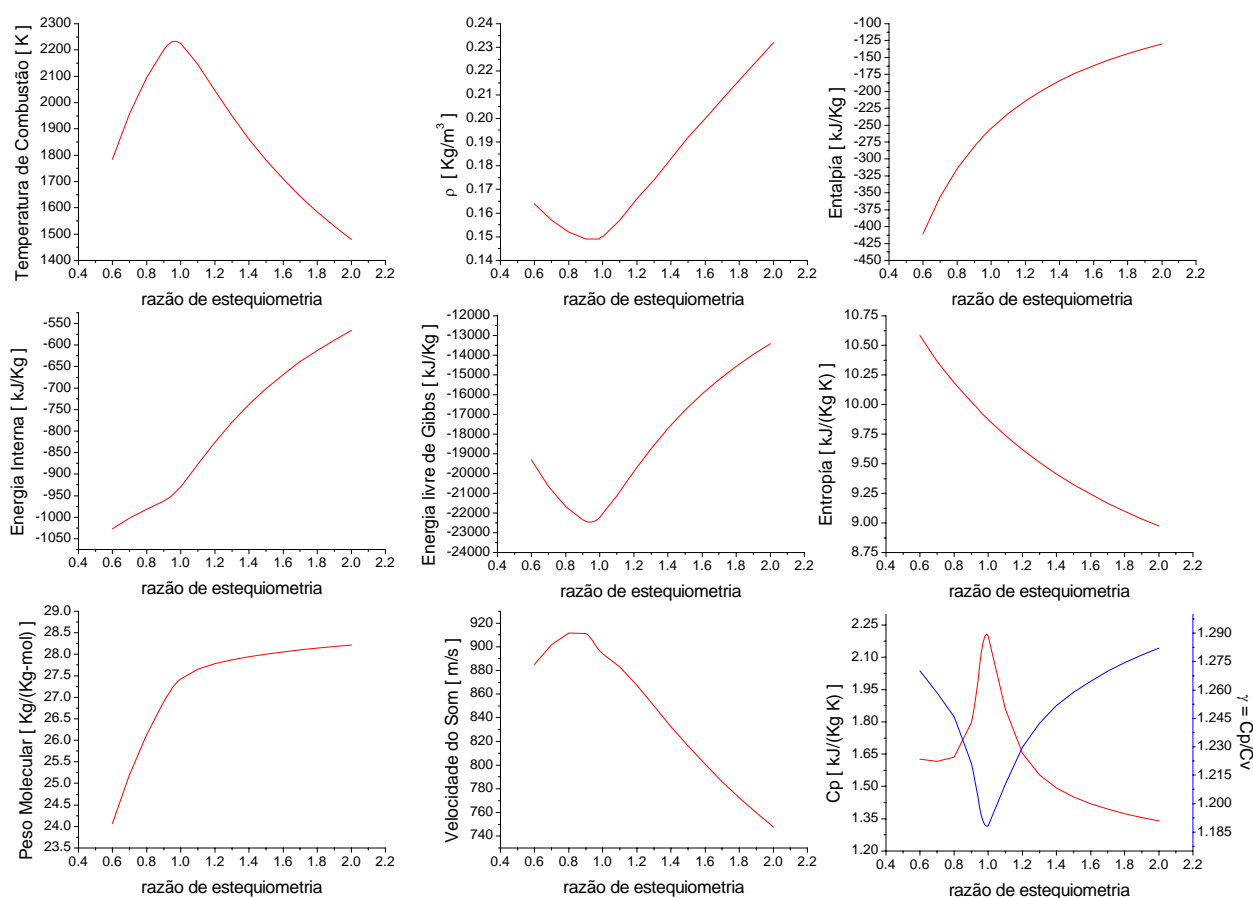


Figura 2.5 Propriedades termodinâmicas dos produtos de combustão em equilíbrio do metano, em função da razão de estequiometria.

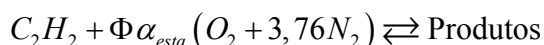
A **Figura 2.5** mostra as propriedades termodinâmicas dos produtos de combustão em equilíbrio para o metano em função de Φ . O comportamento de algumas espécies químicas, como o NO , depende fortemente do nível térmico atingido pelos produtos de combustão.

Da **Figura 2.5** pode-se perceber que existe correlação entre alguns valores máximos de algumas propriedades com os valores mínimos de outras propriedades. Por exemplo, o valor máximo da temperatura está relacionado ao valor mínimo da massa específica e ao valor máximo do calor específico e, como era de esperar, ao valor mínimo da energia livre de Gibbs.

Observa-se também que a razão politrópica (c_p/c_v) varia entre 1,18 e 1,29, tendo o mínimo no valor de estequiometria para o qual a temperatura de combustão adiabática é maior.

2.4.4.2 Equilíbrio Químico para o Acetileno.

A análise da composição em equilíbrio para o acetileno é semelhante à empregada na seção anterior para o metano. Para o acetileno analisou-se a composição em equilíbrio dos gases produtos de combustão fazendo uma discretização no eixo estequiométrico, em toda a faixa de inflamabilidade segundo a reação:



na qual α_{estq} representa o coeficiente para combustão em condições estequiométricas e Φ é a razão de estequiometria. O valor de α_{estq} para o acetileno é de 2,5. O maior valor da temperatura de combustão adiabática, segundo os códigos de equilíbrio químico utilizados, foi de 2600 K para $\Phi = 0,80$. Dos combustíveis analisados, o acetileno é o único que apresenta equilíbrio heterogêneo com a formação de carbono sólido. Com o objetivo de captar o valor de estequiometria no qual o carbono grafite deixa de ser formado, foi usada uma variação de Φ com passo de 0,01 no intervalo $0,01 \leq \Phi \leq 0,03$, com um passo de 0,1 para $0,1 \leq \Phi \leq 3,0$ e com passo 0,0005 na região próxima a 0,39. A **Figura 2.6** mostra as frações molares de equilíbrio em toda a faixa de inflamabilidade do Acetileno. O ponto no eixo estequiométrico a partir do qual não aparece mais a presença de carbono grafite como produto de combustão equivale a $\Phi \approx 0,3985$. A **Figura 2.7** apresenta as diferentes propriedades termodinâmicas calculadas também em função da razão de estequiometria. Verifica-se uma “inversão” de comportamento em todas as curvas de propriedades em relação às curvas feitas para os outros combustíveis. Nota-se que a temperatura apresenta um valor crescente para Φ inferior a 0,4, atingindo um valor superior de temperatura de combustão adiabática para Φ próximo a 0,02 em relação ao valor próximo à estequiométrica.

A **Figura 2.9** apresenta as concentrações das espécies químicas em uma ampliação da região próxima ao valor de razão de estequiometria para o qual a concentração de C(s) torna-se zero. Observa-se que a partir deste ponto a concentração de vários compostos de hidrogênio, incluindo a água, começam a crescer e a concentração de acetileno tende a zero. Para elucidar este aspecto, o número de espécies químicas tratadas foi reduzido. Os cálculos de equilíbrio químico foram refeitos tirando alguns dos 13 produtos de combustão considerados no princípio, e deixando somente os mais representativos.

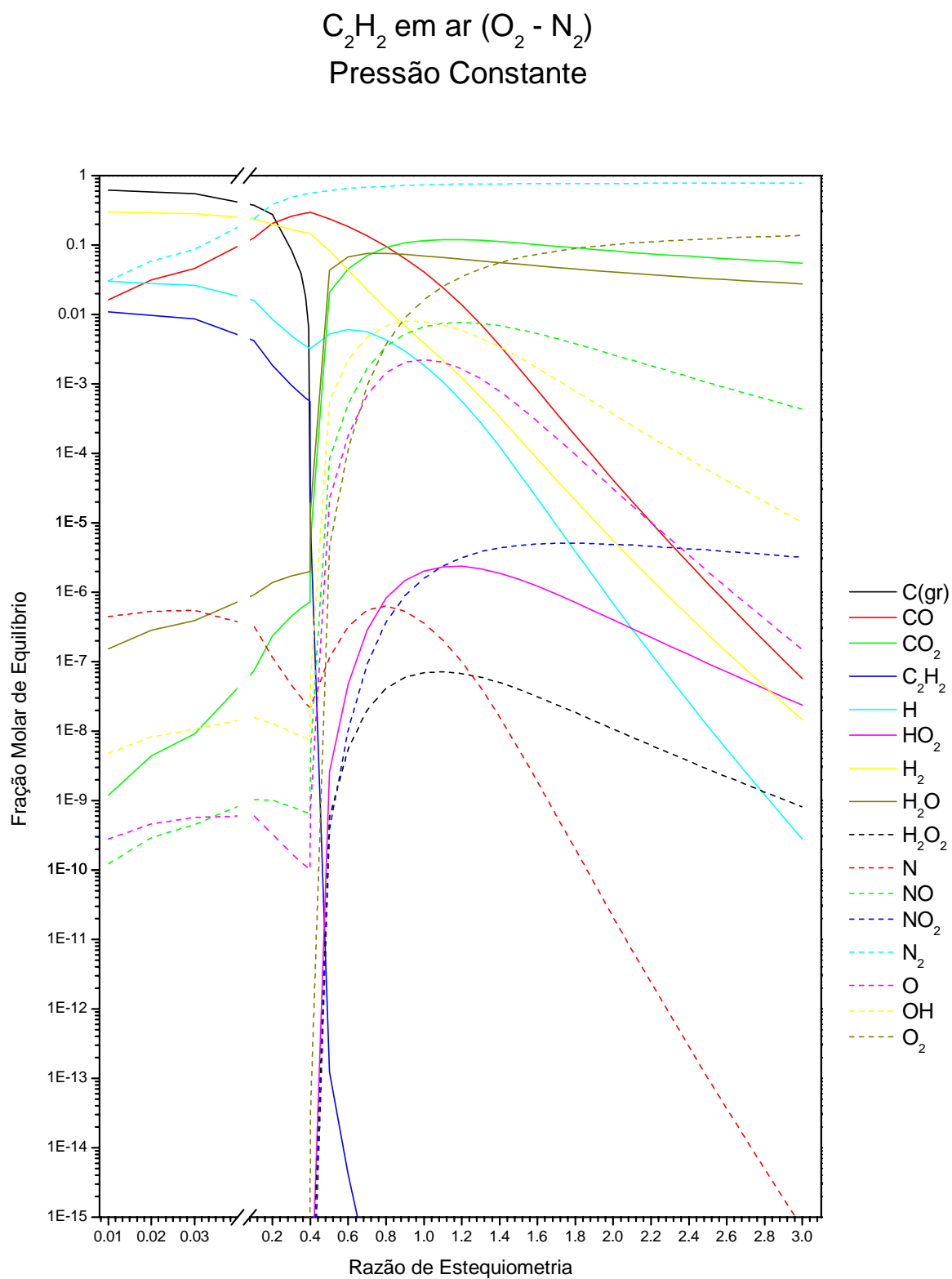


Figura 2.6 Frações molares de equilíbrio do acetileno, para combustão adiabática a pressão constante, em toda a faixa de inflamabilidade.

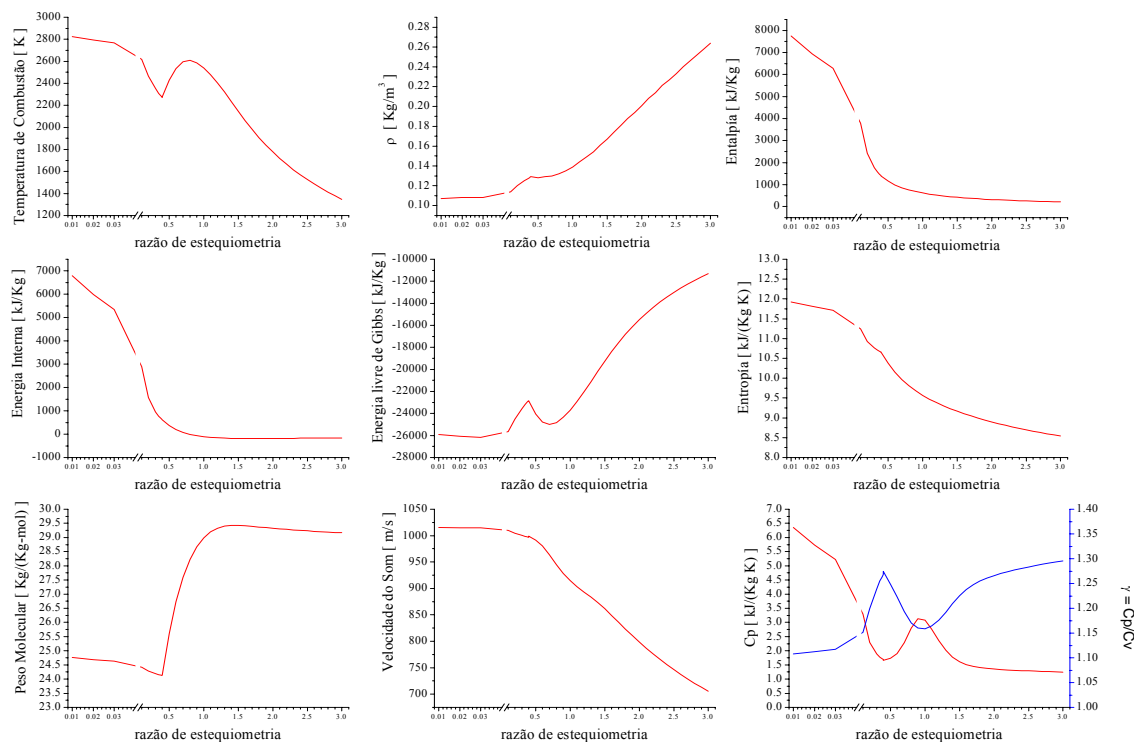


Figura 2.7 Propriedades termodinâmicas para a combustão adiabática do acetileno.

A **Figura 2.10** apresenta uma ampliação da região de interesse resolvendo para todas as espécies químicas. A **Figura 2.11**, por outro lado, apresenta a mesma região, porém calculada com um número menor de espécies químicas, somente as mostradas na figura. Observa-se que os resultados na **Figura 2.10** e **Figura 2.11** são semelhantes.

A **Figura 2.8** apresenta a temperatura de combustão adiabática na região de transição do equilíbrio heterogêneo para homogêneo para a combustão de acetileno assumindo apenas a presença dos produtos de combustão mostrados na **Figura 2.11**.

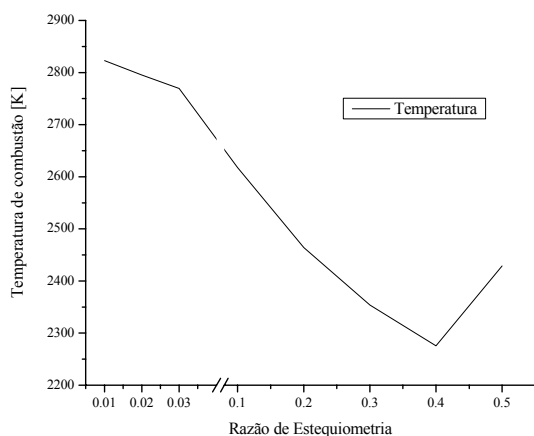


Figura 2.8 Temperatura de combustão adiabática correspondente às condições da figura 2.10.

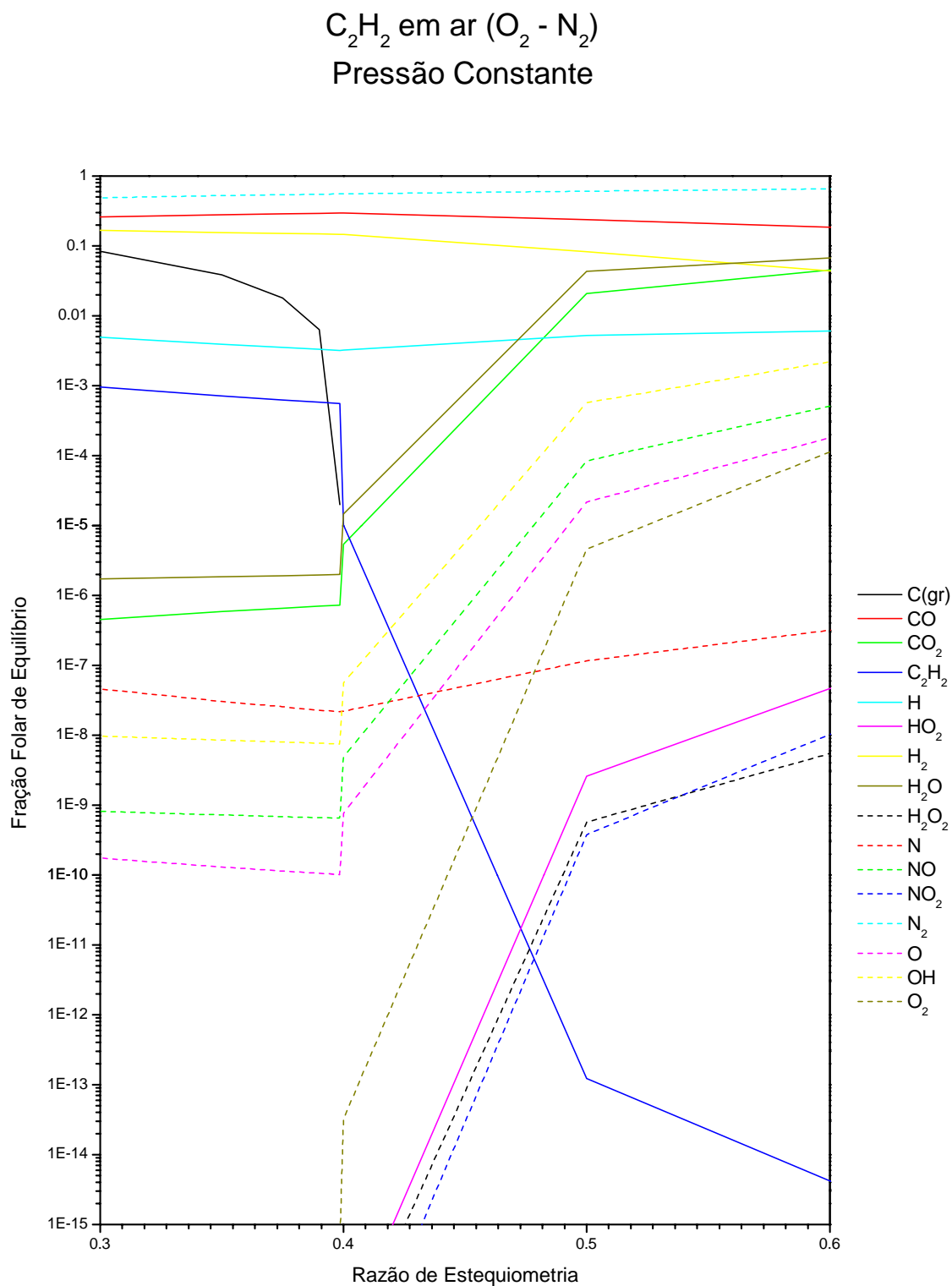


Figura 2.9 Ampliação da zona de transição de equilíbrio heterogêneo para equilíbrio homogêneo para o acetileno para $0,3 \leq \Phi \leq 0,6$.

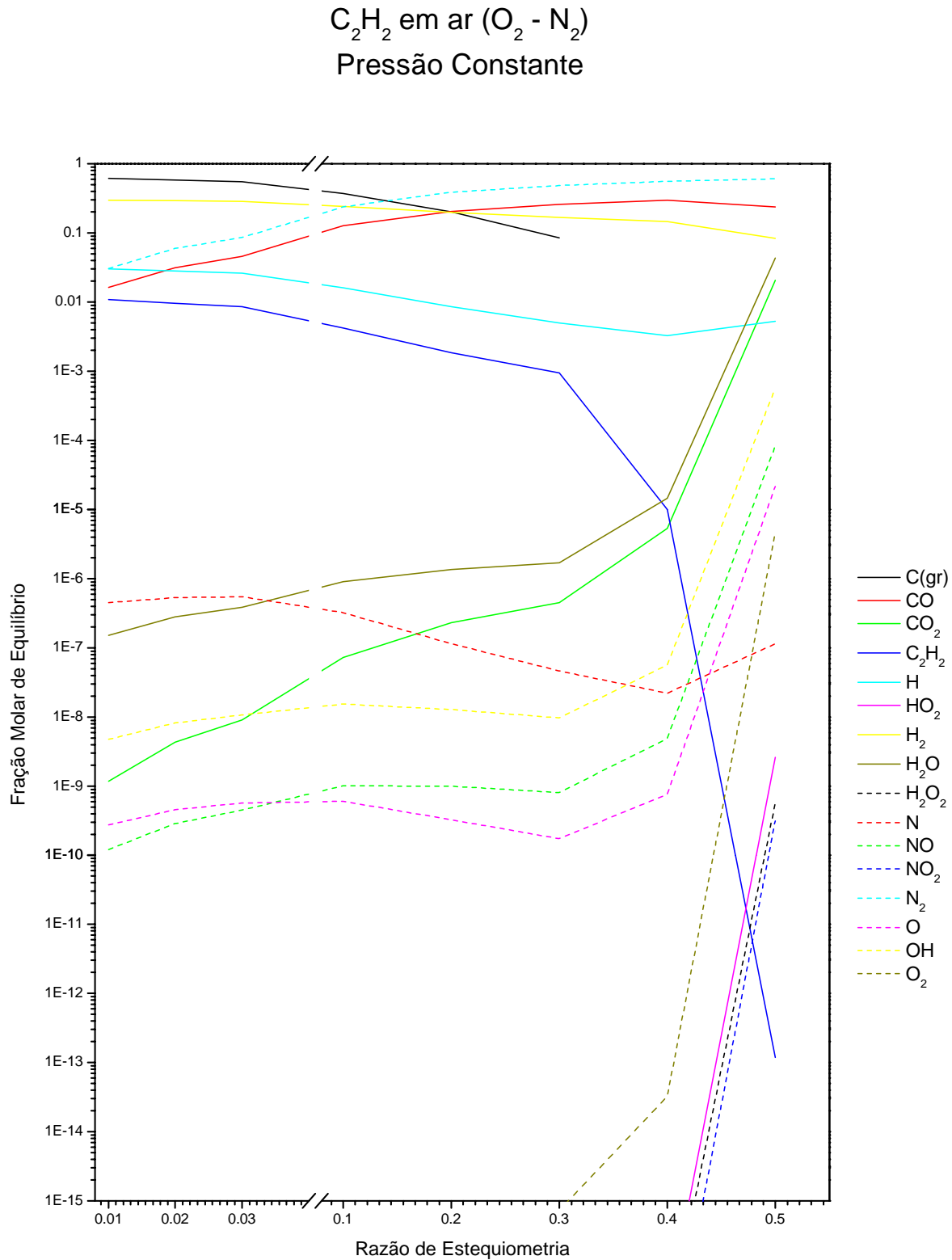


Figura 2.10 Ampliação da zona de transição de equilíbrio heterogêneo para equilíbrio homogêneo para o acetileno para $0,01 \leq \Phi \leq 0,6$ considerando o conjunto completo de espécies químicas.

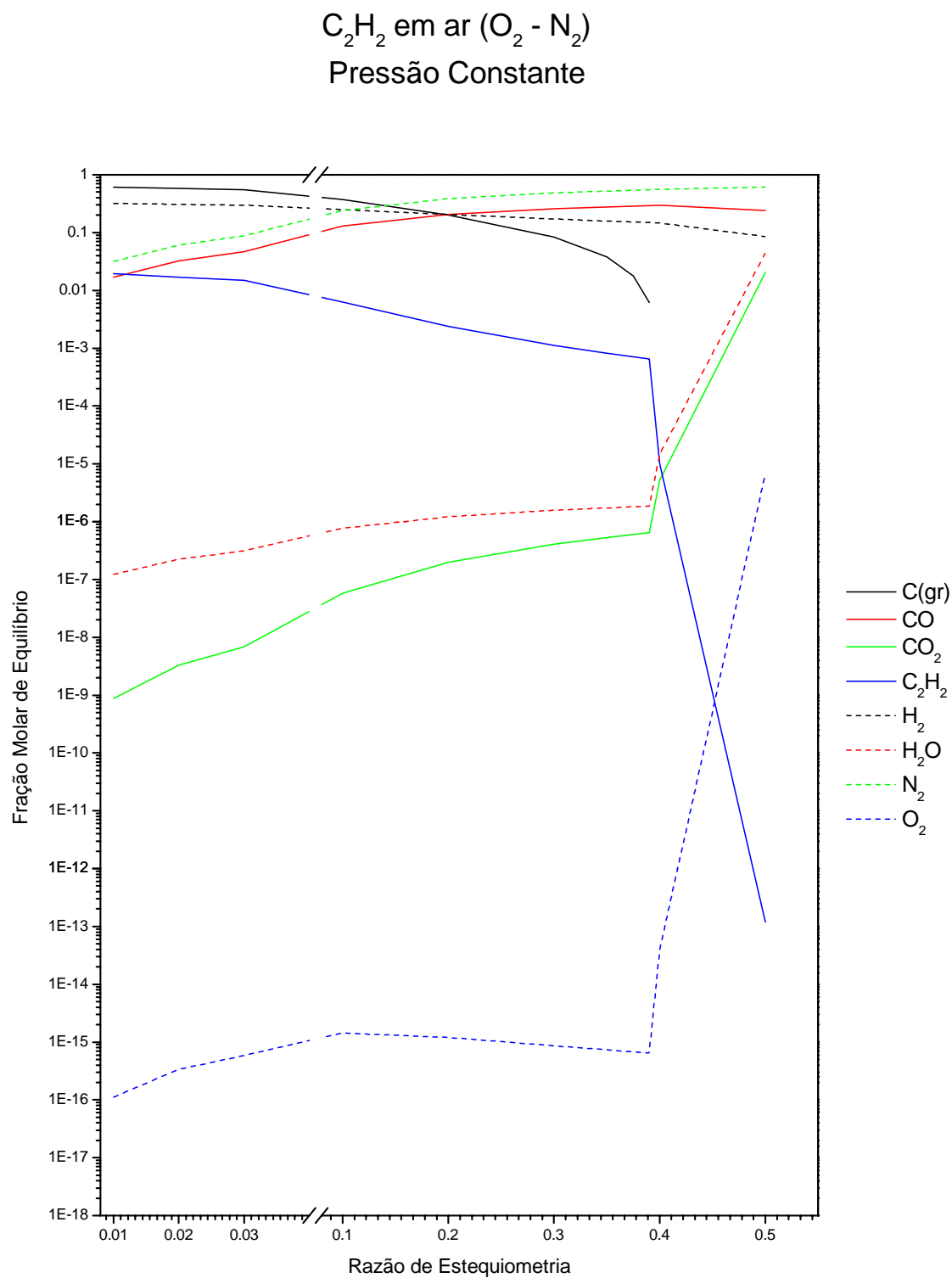
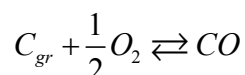


Figura 2.11 Ampliação da zona de transição de equilíbrio heterogêneo para equilíbrio homogêneo para o acetileno para $0,01 \leq \Phi \leq 0,6$ considerando um numero menor de espécies químicas.

Na **Figura 2.8** observa-se que a temperatura nesta zona apresenta um decréscimo entre $0,02 \leq \Phi \leq 0,3985$ e depois começa a aumentar com o incremento de Φ da mesma forma que

ocorre para os demais combustíveis até perto do valor estequiométrico. A seguir, analisa-se o comportamento nas duas regiões vizinhas, uma de $0,02 \leq \Phi \leq 0,3985$ e outra de $0,3985 \leq \Phi \leq 0,6$.

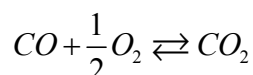
Na região de $0,02 \leq \Phi \leq 0,3985$, observou-se que a quantidade de oxigênio é bem escassa, da ordem de 10^{-16} , também a quantidade de água e dióxido de carbono, são pequenas, da ordem de 10^{-7} e 10^{-9} respectivamente. Desta forma, na baixa concentração de O_2 , a principal reação para o CO seria:



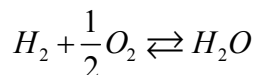
e o equilíbrio desloca-se para a esquerda, favorecendo a formação de $C(gr)$. Assim a contribuição energética das reações de formação de CO_2 e H_2O é pequena, e não representativa.

Porém ao mesmo tempo, a contribuição de CO_2 e do H_2O ao calor específico da mistura é reduzida. Assim, à medida que é reduzida a razão de estequiometria, a energia química ao converter-se em energia sensível, causa um aumento da temperatura. A **Figura 2.12** mostra os valores da entalpia total dos reagentes, da entalpia total do CO e a diferença entre a entalpia dos reagentes e do CO . Nota-se que esta diferença aumenta à medida que Φ diminui, indicando que existe um aumento de temperatura à medida que Φ diminui.

Na região de $0,3985 \leq \Phi \leq 0,6$ existe um aumento considerável das frações mássicas de CO_2 e H_2O . Na reação



o equilíbrio desloca-se para a direita, favorecendo a formação de CO_2 . O mesmo acontece com a reação,



na qual o equilíbrio também se desloca à direita, favorecendo a formação da H_2O .

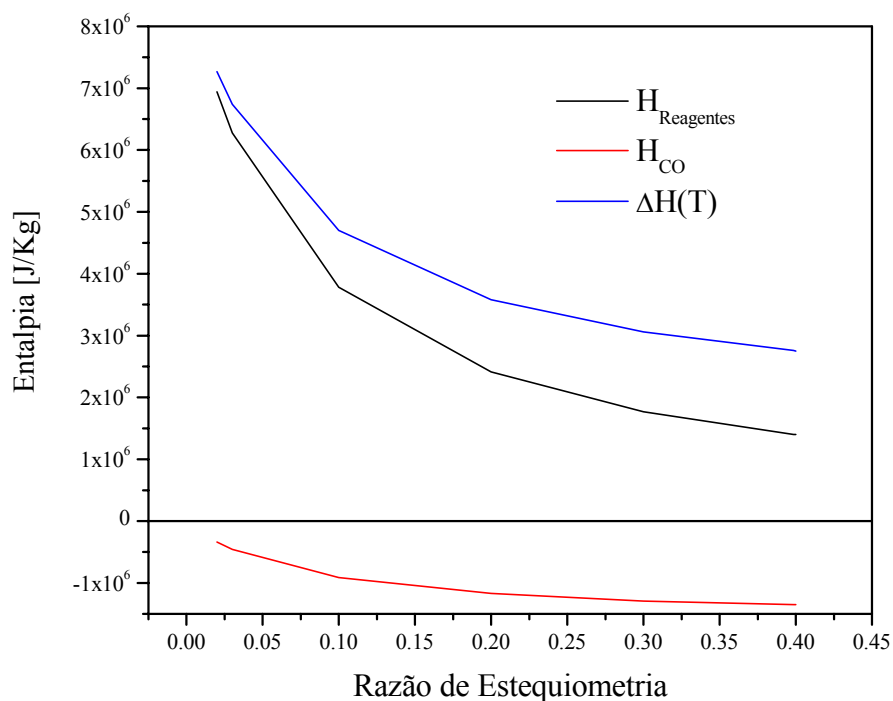


Figura 2.12 Entalpia total dos reagentes $H_{\text{Reagentes}}$, do CO H_{CO} e diferença destes valores

$\Delta H = H_{\text{Reagentes}} - H_{\text{CO}}$ na região $0,02 \leq \Phi \leq 0,3985$ da análise quantitativa.

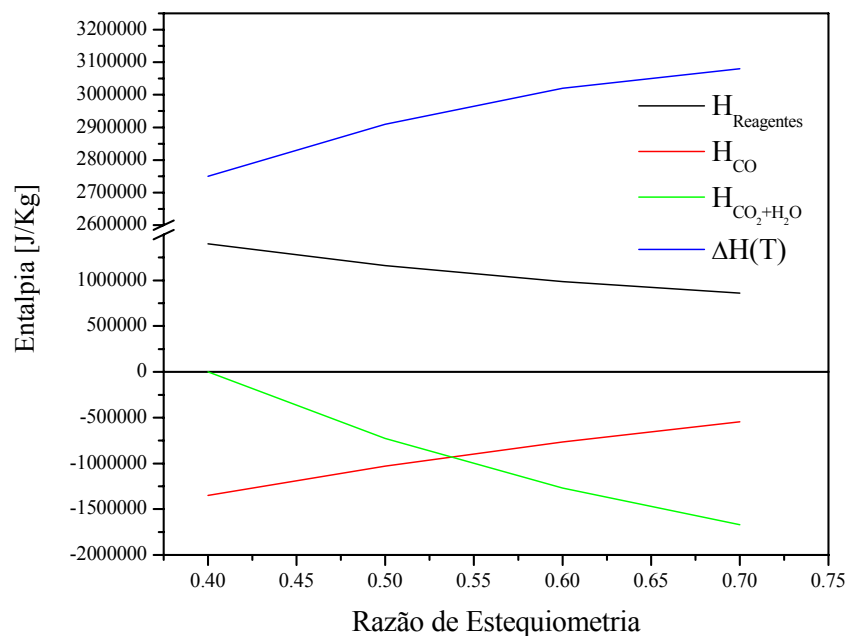


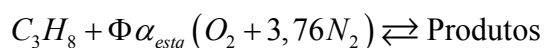
Figura 2.13 Análise para $\Phi > 0,3985$.

Assim embora as concentrações de CO_2 e H_2O aumentem, existe maior liberação de energia química à medida que estas reações de formação se completam. Assim a temperatura de combustão aumenta conforme aumenta a razão de estequiometria, até chegar perto de $\Phi \approx 0,9$ a partir do qual o excesso de ar passa a agir como um diluente na mistura.

A **Figura 2.13** compara o valor da entalpia total dos reagentes, e das espécies CO , $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ e a diferença entre reagentes e estes produtos principais. Note-se que esta diferença cresce com Φ , indicando o aumento de temperatura com o aumento de Φ .

2.4.4.3 Equilíbrio Químico para o Propano.

Para o estudo dos produtos de combustão em equilíbrio do propano fez-se também uma discretização no eixo estequiométrico, segundo a seguinte reação:



na qual, α_{estq} representa a quantidade de ar para um processo de combustão em condições estequiométricas, e Φ representa o deslocamento das condições estequiométricas. No caso do propano, o coeficiente estequiométrico é $\alpha_{estq} = 5$. O maior valor da temperatura de combustão adiabática, segundo os códigos de equilíbrio químico utilizados, foi de 2278 K para $\Phi = 0,95$. No intervalo de Φ entre 0,34 e 1,8 utilizou-se uma discretização de 0,1, com um refino na região entre 0,91 e 0,99 de 0,01.

A **Figura 2.14** mostra a composição de equilíbrio dos produtos de combustão adiabática à pressão constante de 1 atm, com os reagentes a 298 K.

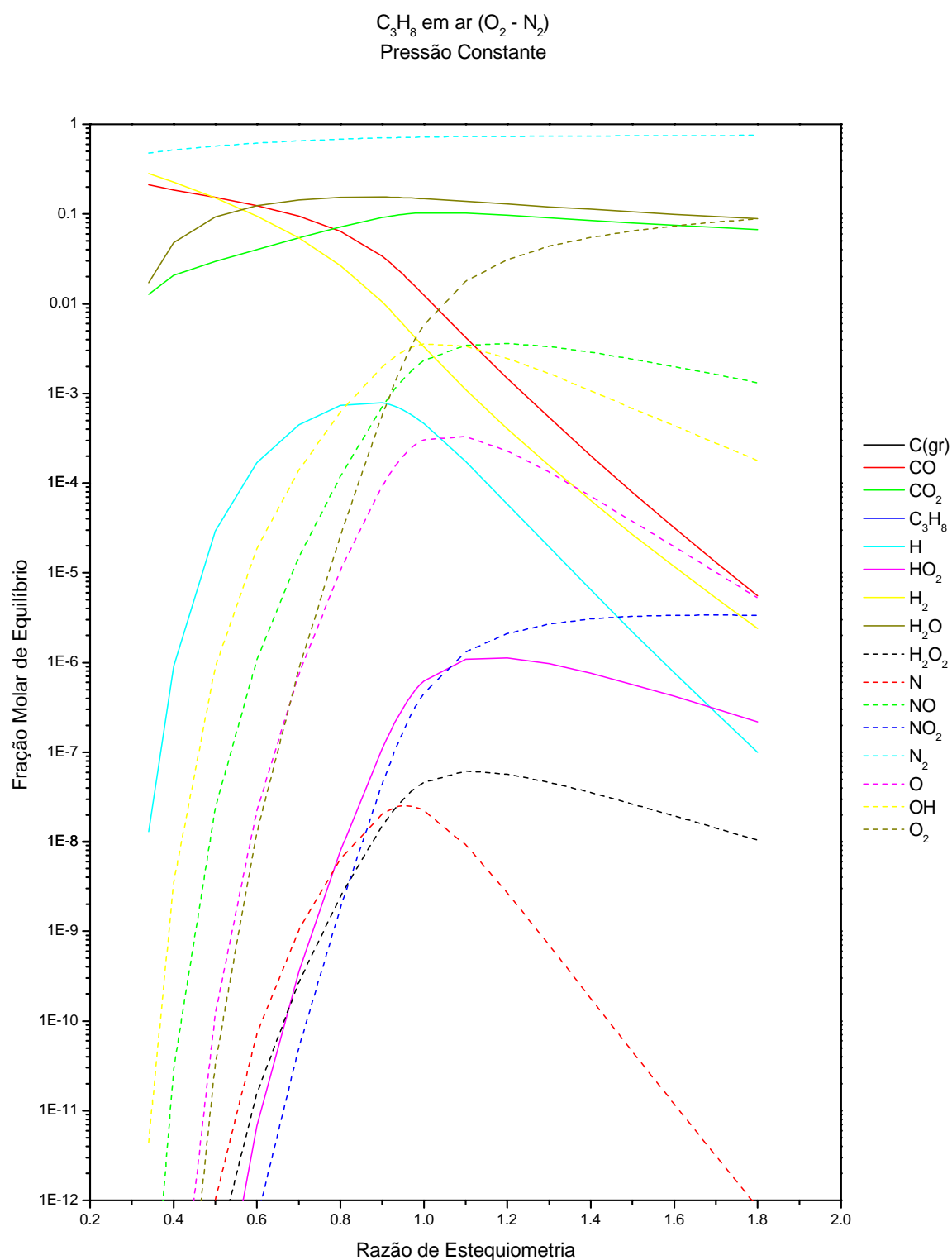


Figura 2.14 Variação das frações molares de equilíbrio dos produtos de combustão para o propano, em função da razão de estequiometria.

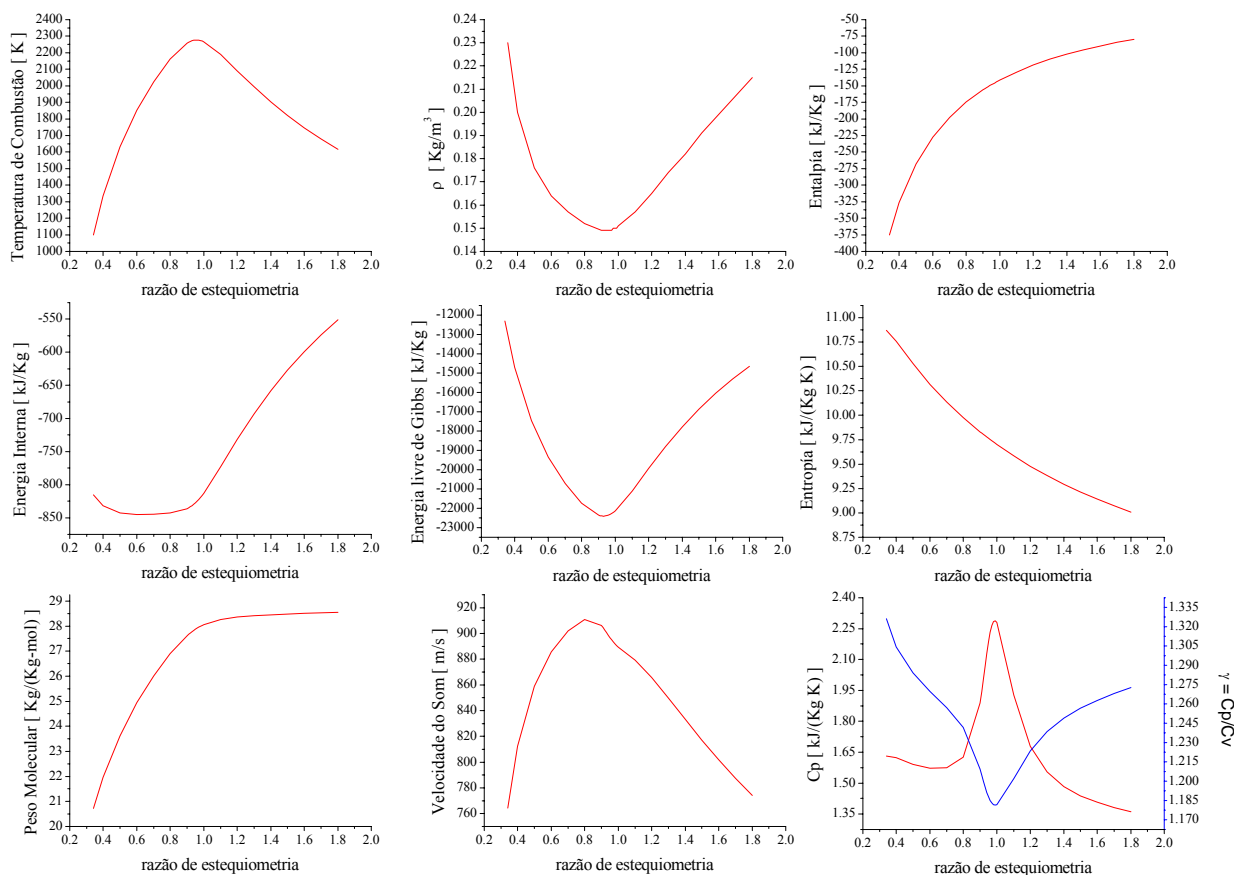
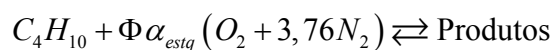


Figura 2.15 Propriedades termodinâmicas dos produtos de combustão em equilíbrio do propano, em função da razão de estequiometria.

A **Figura 2.15** mostra a variação das propriedades termodinâmicas da mistura com a variação da razão de estequiometria Φ . Observa-se um comportamento similar ao calculado para o metano.

2.4.4.4 Equilíbrio Químico para o Butano.

Uma análise similar à realizada para os hidrocarbonetos anteriores foi seguida para o iso-Butano em função da razão de estequiometria segundo a seguinte reação:



O coeficiente para combustão estequiométrica do Butano é: $\alpha_{estq} = 6,5$, e Φ é também o desvio em direção à misturas ricas $\Phi < 1$, ou pobres $\Phi > 1$ em ar.

Utilizou-se uma discretização de 0,1 no intervalo entre 0,4 e 1,8 com um refino de 0,01 no intervalo de 0,91 a 0,99. O valor de temperatura máxima de 2275,75 K foi encontrado em $\Phi = 0,96$.

A Figura 2.16 mostra a variação das propriedades termodinâmicas dos produtos em função da razão de estequiometria. Nota-se um comportamento semelhante ao observado para o CH_4 e C_3H_8 .

A **Figura 2.17** as frações molares em equilíbrio, dos produtos de combustão adiabática a pressão constante do isobutano em ar, com os reagentes a 298 K, em função da razão de estequiometria.

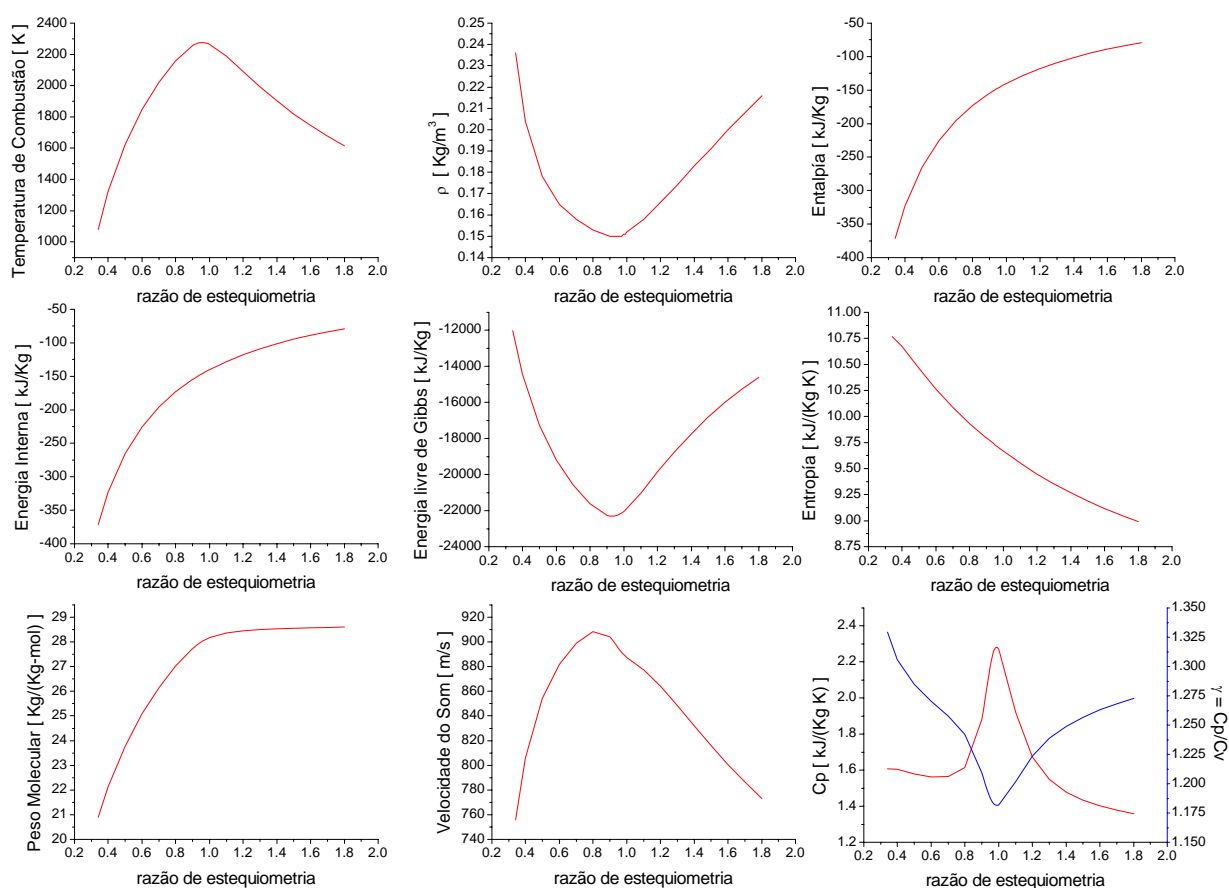


Figura 2.16 Propriedades termodinâmicas dos produtos de combustão em equilíbrio do butano, em função da razão de estequiometria.

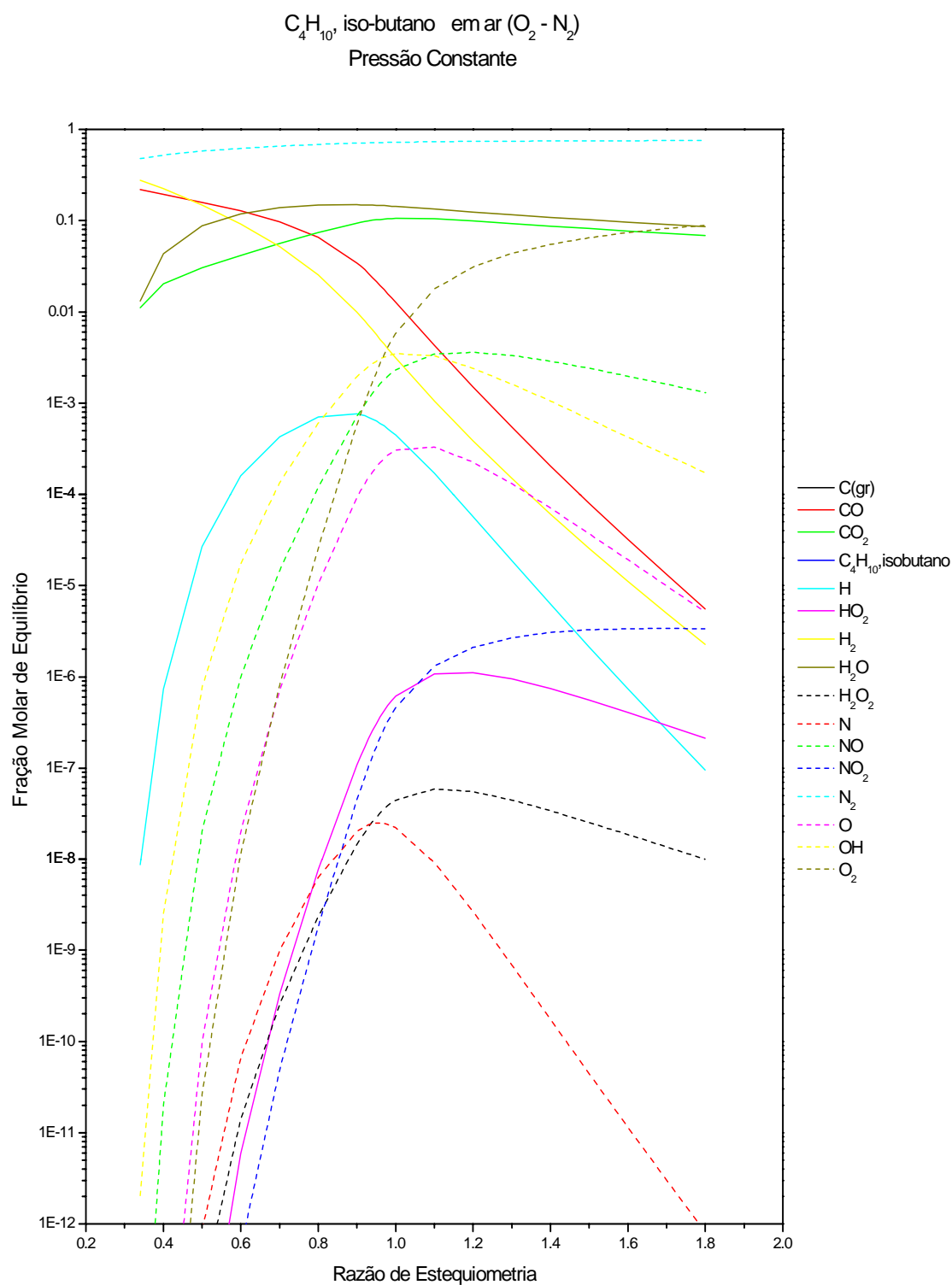


Figura 2.17 Variação das frações molares de equilíbrio dos produtos de combustão para o butano, em função da razão de estequiometria.

2.4.4.5 Equilíbrio do Gás Liquefeito de Petróleo - GLP.

Na análise de equilíbrio deste gás, utilizou-se uma composição porcentual de 64% de butano e 36% de propano. Já que não existem dados de limites de inflamabilidade para o GLP como tal, adotou-se a mesma faixa de inflamabilidade do butano, por conter o maior teor na mistura em estudo.

A discretização no eixo estequiométrico se fez segundo a seguinte reação:



na qual, o coeficiente para combustão estequiométrica é $\alpha_{estq} = 5,96$. O valor de temperatura máximo de 2275,75 K foi encontrado em $\Phi = 0,96$.

Na faixa de Φ entre 0,4 e 1,8 foi usada uma discretização de 0,1, com um refino na faixa de 0,91 a 0,99 de 0,01.

A **Figura 2.18** apresenta a composição em equilíbrio para os produtos de combustão adiabática a pressão constante, e a **Figura 2.19** apresenta as propriedades termodinâmicas. Os valores obtidos são intermediários entre o propano e o butano. Porém, as propriedades termodinâmicas dos produtos de combustão do GLP não são a média ponderada simples (ponderada pela fração molar) dos valores para o propano e o butano.

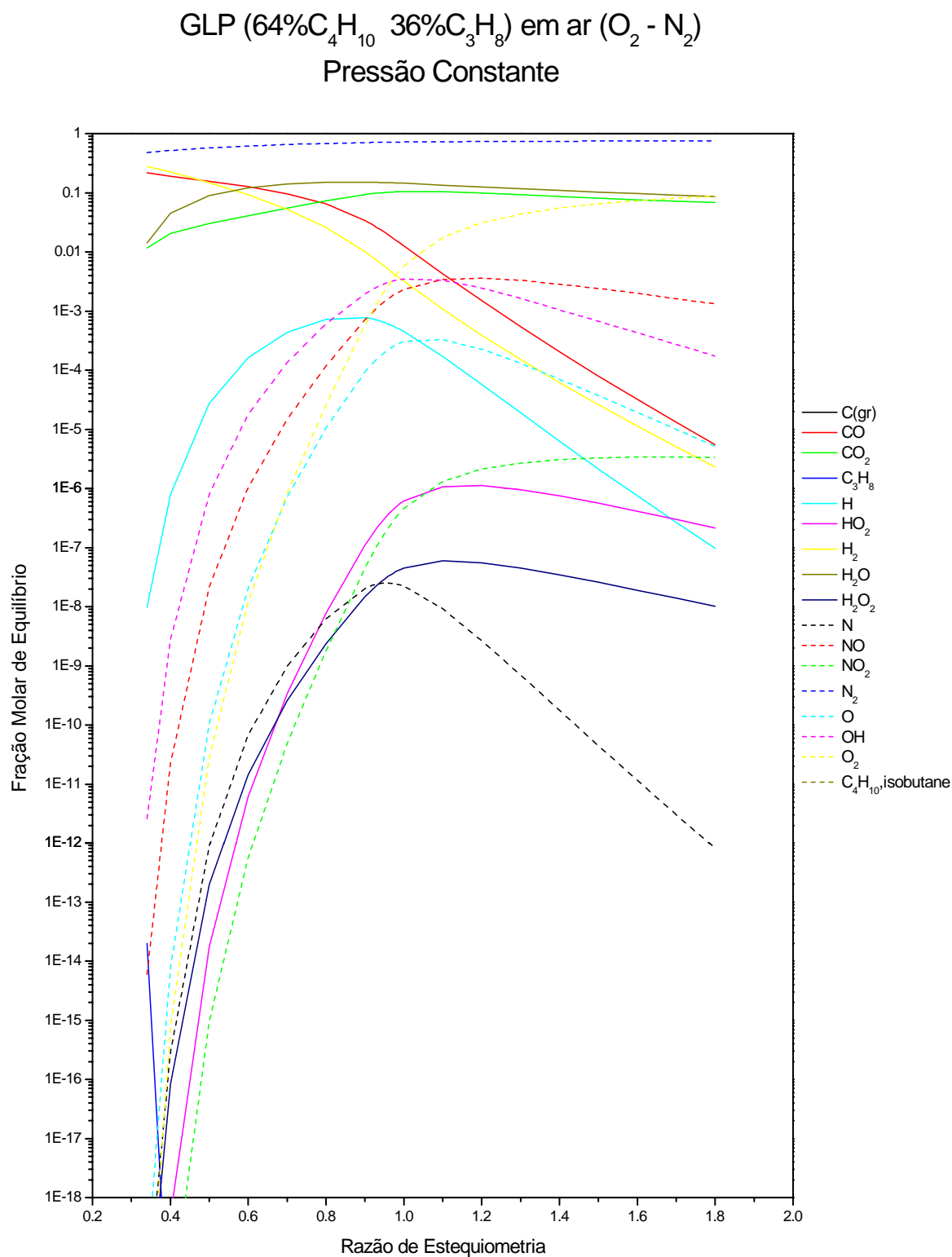


Figura 2.18 Variação das frações molares de equilíbrio dos produtos de combustão para o GLP, em função da razão de estequiometria.

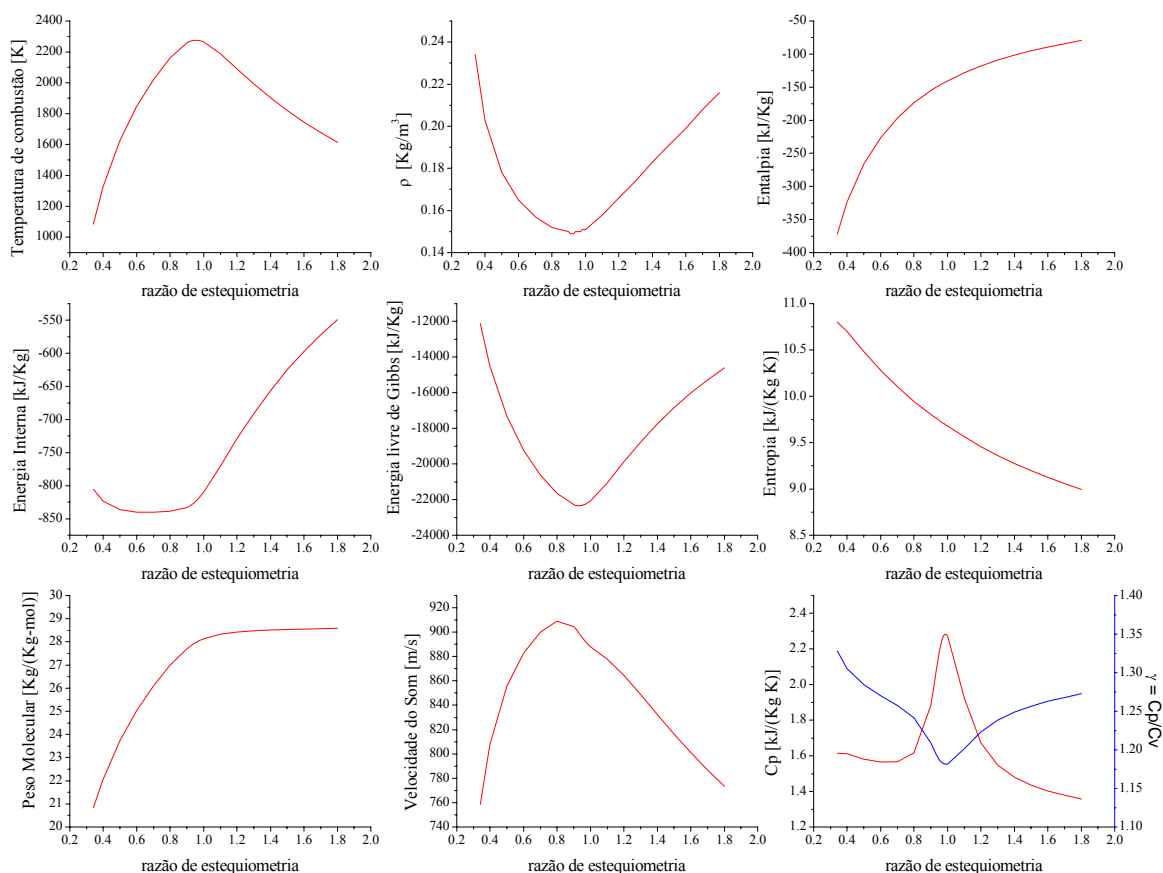


Figura 2.19 Propriedades termodinâmicas dos produtos de combustão em equilíbrio do GLP, em função da razão de estequiometria.

2.5 Conclusões.

Neste capítulo, apresentou-se resultados de cálculos de equilíbrio para a combustão adiabática a pressão constante para cinco combustíveis. As conclusões de maior relevância são:

- Apenas o acetileno apresenta como produto de combustão o carbono grafite, na fase heterogênea que aparece na região de estequiometria compreendida entre $0,01 \leq \Phi \leq 0,3985$.
- O próprio combustível aparece como produto de combustão para misturas ricas. Para o metano, ele aparece até $\Phi \approx 0,77$. Para o propano ele não aparece, mas para o GLP,

aparece o propano até $\Phi \approx 0,375$. Para o acetileno, a presença dele mesmo está vinculada à presença de carbono grafite, pois quando a fração molar do carbono grafite torna-se zero, a fração molar do acetileno nos produtos decresce bruscamente.

- O comportamento das curvas de monóxido de carbono em todos os hidrocarbonetos analisados é similar, inclusive para o acetileno na região de equilíbrio homogêneo.
- A maior produção de átomos de hidrogênio com o menor valor de razão de estequiometria ocorre para o acetileno, em $\Phi \approx 0,6$. Para os outros hidrocarbonetos isto acontece em $\Phi \approx 0,9$. Isto é relevante no método de oxidação parcial para a produção de H_2 .
- O comportamento das curvas de hidrogênio diatômico é similar para todos os combustíveis, incluindo o acetileno. Na fase heterogênea, a presença de carbono grafite nos produtos de combustão não altera o comportamento desta espécie química.
- Na fase heterogênea do acetileno não existe a presença de peróxido de hidrogênio. O carbono grafite afeta este elemento mais não o hidrogênio diatômico.
- Também não aparece o óxido de nitrogênio nem oxigênio diatômico na fase heterogênea do acetileno.
- Somente para o acetileno, a partir de $\Phi \approx 0,7$, a fração molar de monóxido de carbono é superior à fração molar de água.
- Valores máximos de temperatura, velocidade do som e calor específico, estão associados aos valores mínimos de massa específica, energia livre de Gibbs e coeficiente de calores específicos (γ).
- O comportamento das curvas da energia interna e entalpia para os produtos de combustão em equilíbrio são similares para as misturas pobres a ricas em ar para o metano, propano, butano e GLP. Porém, o acetileno apresenta um comportamento diferente quando comparado com os demais hidrocarbonetos analisados. A interação da mistura propano-butano no GLP não altera o valor da entropia dos produtos, pois os valores são bem similares para os três combustíveis.

Capítulo 3 .

Cinética Química e Mecanismos de Reação.

3.1 Introdução.

Sob circunstâncias apropriadas algumas substâncias transformam-se em outras que se constituem em diferentes espécies químicas. Se isto ocorre somente por reordenamento ou redistribuição de átomos, dizemos que se efetuou uma reação química.

A cinética química estuda as velocidades com que as reações químicas ocorrem, analisa os fatores que a afetam e trata de compreender a forma em que as reações se produzem. Os estudos cinéticos permitem aprofundar-se na natureza das reações, compreender como se formam e se quebram ligações químicas e estimar as suas energias e estabilidades. Há duas razões principais para estudar a velocidade das reações: a primeira é poder prever a rapidez com que a mistura em reação aproxima-se do equilíbrio, e a segunda é o estudo dos mecanismos das reações, em outras palavras, a análise da reação como uma sequência de etapas elementares.

Estas duas razões têm consequência importante nos processos industriais que têm como fonte de energia os processos de combustão. Este capítulo analisa aspectos de cinética química, o tempo de indução do processo de combustão para diferentes combustíveis, e as análises de sensibilidade para vários mecanismos cinéticos disponíveis na literatura.

3.2 Classificação das Reações.

Existem numerosas formas de classificar as reações químicas, porém o esquema mais geral é a classificação de acordo com o número de fases do processo. Assim, podem-se distinguir dois grandes grupos: reações homogêneas, se o processo é efetuado numa fase só, e heterogêneas, se existe a presença de pelo menos duas fases distintas para que a reação ocorra.

Esta classificação não é perfeitamente nítida, como ocorre num grande número de reações, quando o tamanho das espécies envolvidas as coloca em uma região de interface entre os sistemas homogêneos e heterogêneos.

Outra classificação agrupa as reações em catalíticas e não catalíticas. Uma reação catalítica implica que a sua velocidade é alterada pela presença, na mistura reagente, de materiais que não são produtos nem reagentes, mais participam da reação. Estes materiais,

denominados catalisadores, não precisam estar presentes em grandes quantidades e agem como mediadores, retardando ou acelerando determinadas reações.

3.3 Fatores que Influenciam a Velocidade de Reação.

A velocidade de uma reação química é afetada por diversas variáveis. Nos sistemas homogêneos –analisados neste trabalho– as variáveis fundamentais são a temperatura, a pressão e a composição do sistema. A composição do sistema, em geral, inclui as concentrações das espécies reagentes, a força iônica do meio e o solvente.

Para sistemas heterogêneos, onde co-existem mais de uma fase, o problema se torna bem mais complexo. Algumas espécies podem passar de uma fase a outra durante a reação e neste caso é importante conhecer a velocidade de transferência de massa e de calor. Isto ocorre, por exemplo, na combustão de biomassa, onde a velocidade de reação é limitada por uma série de processos como a difusão de oxigênio através da camada de cinzas na superfície. Por outro lado, o calor produzido pela reação altamente exotérmica poderá gerar também dentro do sólido uma distribuição de temperatura, que originará velocidades de reação diferentes em pontos distintos. Os efeitos de transmissão de calor e massa terão maior importância quando as velocidades de reação são elevadas, e, nestes casos, as resistências de transferência de calor e massa serão controladoras da conversão dos reagentes.

3.4 Medição da Velocidade de Reação.

As medidas da velocidade de reação são obtidas através da quantificação de uma espécie em diferentes tempos no longo da reação. A observação de outras variáveis também é possível. Os métodos mais empregados podem ser divididos em dois grandes grupos, os métodos químicos e os métodos físicos, conforme explicados a seguir.

Os métodos químicos baseiam-se na determinação quantitativa da quantidade de uma espécie química observada em diferentes tempos de reação. Em geral estes métodos requerem um tempo de análise muitas vezes superior à aquele para o qual transcorre a reação. Nestes casos se faz necessário deter (congelar) a reação química antes de se proceder à análise.

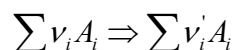
A maneira de congelar as reações depende de cada caso. Normalmente resfria-se a amostra de mistura rapidamente durante a coleta, já que para a maioria das reações a velocidade aumenta de forma expressiva com a temperatura. Exemplos são os métodos baseados em cromatografia acompanhada por espectroscopia de massas (GC-MS).

Os métodos físicos implicam em medir uma propriedade física que se relacione de forma simples com a quantidade da espécie de interesse. A propriedade escolhida deve variar significativamente com o tempo. Estes métodos têm a vantagem de serem rápidos e não intrusivos de modo que geralmente pode-se medir diretamente na mistura em reação.

A instrumentação disponível hoje em dia permite em muitos casos o registro contínuo da propriedade em estudo. Exemplos são os métodos óticos baseados em emissão espontânea ou estimulada de luz, como a fluorescência induzida a laser (LIF).

3.5 Velocidade de Reação.

Retomando a equação [2.1], a qual representa uma reação geral,



a velocidade de reação pode ser definida como

$$V_{\text{reação}} = \frac{1}{\nu'_i} \frac{d\eta_{A_i}}{dt} = -\frac{1}{\nu_i} \frac{d\eta_{A_i}}{dt} \quad [3-1]$$

na qual $d\eta_{A_i}$ representa a variação infinitesimal da quantidade de espécie química A_i , como produto com coeficiente estequiométrico ν'_i ou reagente com coeficiente estequiométrico ν_i . Para sistemas nos quais o volume permanece praticamente constante, a equação [3.1] se reduz a

$$V_{\text{reação}} = \frac{1}{\nu'_i} \frac{d[A_i]}{dt} = -\frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt} \quad [3-2]$$

na qual $[A_i]$ representa a concentração molar da espécie química A_i .

Como exemplo, a velocidade de reação para a reação global de combustão do n-Butano em condições de mistura estequiométrica ($\Phi = 1$),



pode ser escrita como

$$V_{\text{reação}} = \frac{1}{4} \frac{d[CO_2]}{dt} = \frac{1}{5} \frac{d[H_2O]}{dt} \quad [3-3]$$

ou

$$V_{\text{reação}} = -\frac{d[C_4H_{10}]}{dt} = -\frac{1}{6,5} \frac{d[O_2]}{dt} . \quad [3-4]$$

3.5.1 Lei de Velocidade.

Experimentalmente encontra-se que para muitas reações, a velocidade de reação é proporcional ao produto das concentrações dos reagentes elevadas cada uma a uma potencia, por exemplo,

$$V_{\text{reação}} = k [A_1]^\alpha [A_2]^\beta \quad [3-5]$$

Esta expressão recebe o nome de Lei de Velocidade. A constante de proporcionalidade k denomina-se Constante de Velocidade, e é característica da reação dada, sendo, em geral, função da temperatura do solvente no qual se efetua a reação e em alguns dos casos da força iônica do meio.

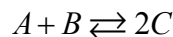
Quando a lei de velocidade tem a forma de uma expressão monomial como a equação [3.5] o expoente ao qual se encontra elevada a concentração de uma espécie A_i , se denomina Ordem da Reação com relação a A_i . No caso da equação [3.5], a ordem de reação em relação à espécie A_1 é α e em relação à espécie A_2 é β .

Define-se neste caso, a Ordem Global de Reação como a soma total das ordens de reação de todas as espécies envolvidas na lei de velocidade. No caso da equação [3.5] a ordem global de reação seria $\alpha + \beta$. As ordens de reação podem ser números inteiros ou fracionários, positivos ou negativos.

Nos casos em que a lei de velocidade não tenha forma de monômio não poderá definir ordem de reação. A lei de velocidade deve ser inferida a partir de dados experimentais, já que a priori, não há relação direta entre a equação estequiométrica e a equação cinética, como será visto a seguir.

3.5.2 Reação Elementar.

Considere a reação



Uma reação elementar é aquela que transcorre em uma só etapa, o que implica que não se formam produtos intermediários considerados estáveis. A reação acima, por exemplo, envolve unicamente a interação (choque) entre uma molécula de A e uma molécula de B para produzir duas moléculas do produto C . Apenas quando uma reação é elementar, as ordens de reação coincidem com os coeficientes estequiométricos. No exemplo acima, a reação seria de ordem 1 com relação a cada um dos reagentes e de ordem global igual a 2. A lei cinética será

$$V_{\text{reação}} = k[A][B] \quad [3-6]$$

A afirmação inversa nem sempre é correta. Quando para uma reação química a lei de velocidade é determinada experimentalmente e encontra-se que as ordens de reação coincidem com os coeficientes estequiométricos nem sempre se pode concluir que a reação seja elementar.

Quando uma reação não é elementar, ela procede segundo uma série de reações elementares, este processo é chamado de Mecanismo de Reação. Neste caso, a somatória das etapas individuais deve ter como resultado a reação global. Além disso, o mecanismo deve estar em concordância com todos os fatos experimentais conhecidos.

3.6 Mecanismos de Reação.

Como exposto anteriormente, os expoentes das concentrações na lei de velocidade para uma reação global não têm nenhuma relação com os coeficientes estequiométricos da equação química balanceada. Isto significa que a equação química global não dá informação sobre o mecanismo de reação. Entende-se por mecanismo de reação o processo detalhado por meio do qual os reagentes transformam-se em produtos. Para obter informações sobre o mecanismo, em geral realiza-se o estudo das velocidades de reação em diversas condições. Elucidar um mecanismo é uma tarefa difícil e exige engenho no projeto dos experimentos e na

interpretação dos resultados, pois muitas vezes, é impossível distinguir com segurança qual, entre dois mecanismos possíveis, é o que está ocorrendo em determinadas condições.

A definição do mecanismo de reação deve satisfazer o postulado de que o mecanismo de reação é o resultado de uma série de reações elementares e, portanto, a soma das etapas elementares deve reproduzir a equação estequiométrica global. Lembrando que as leis de velocidade das reações elementares podem ser expressas imediatamente a partir dos coeficientes estequiométricos destas, a velocidade da reação global será o resultado da combinação dos efeitos das velocidades das etapas elementares e deverá também reproduzir a velocidade observada experimentalmente. O maior desafio na modelagem de cinética química está em prever quais etapas intermediárias são relevantes e obter as constantes cinéticas das velocidades de reação destas etapas de forma a reproduzir as medições para o sistema em análise. No presente trabalho foram utilizados vários mecanismos cinéticos detalhados disponíveis na literatura e validados experimentalmente. Estes são discutidos a seguir.

3.6.1 Considerações sobre Mecanismos Cinéticos para a Combustão de Hidrocarbonetos.

Na combustão de hidrocarbonetos observa-se (SALVI, 1975) que em pressões próximas à atmosférica não existem diferenças substanciais entre o caminho de reação de hidrocarbonetos simples e o de hidrocarbonetos com maior peso molecular. Por outro lado, na combustão em pressão elevada, a natureza química do combustível tem um papel fundamental. Esta influência da natureza do combustível pode ser analisada utilizando a teoria de colisões.

Do ponto de vista cinético, as reações de combustão podem ser divididas em duas zonas principais; uma primeira zona na qual o hidrocarboneto é degradado e transforma-se em CO e H_2O , seguida de uma segunda zona na qual o CO se transforma em CO_2 . A degradação de hidrocarbonetos parafínicos em fase gasosa ocorre mediante reações com radicais livres, segundo um mecanismo em cadeia. Na colisão com um radical monovalente, uma molécula de hidrocarboneto perde um átomo de hidrogênio, que passa ao radical, e prossegue com uma valência livre em um de seus átomos de carbono. O átomo de carbono com valência livre é capaz de tomar uma molécula de oxigênio, dando lugar a uma estrutura $\equiv C-O-O-$ que tende a se transformar num grupo aldeído ou cetona. Da teoria de colisões, considera-se que os radicais livres, como o OH , são moléculas pequenas e compactas, para as quais as colisões podem ser consideradas do tipo ideal. Nestas colisões, ocorre uma pequena perda de quantidade de movimento, o tempo de colisão é breve e a probabilidade de reação é baixa. Por

outro lado, quando a molécula é uma parafina de cadeia direta, como o n-octano, a maior parte da quantidade de movimento é absorvida pelos graus de liberdade dos grupos CH_2 em torno à ligação $C - C$. Então, nestas colisões, o tempo de colisão é longo e durante este período podem ocorrer variações de configuração geométrica da molécula e também flutuações internas de energia. Neste caso, aumenta a probabilidade de interação entre os átomos de hidrogênio e o radical livre e esta probabilidade de interação cresce com o número de átomos de carbono em cadeia direta.

Por exemplo, o efeito do aumento de um grupo CH_2 é proporcionalmente mais importante no caso propano-butano do que no caso heptano-octano. Portanto, com o aumento do peso molecular do hidrocarboneto, o mecanismo em cadeia se torna mais complexo, enquanto que o número de intermediários cresce sensivelmente, dado que as moléculas são atacadas aleatoriamente ao longo de toda a sua estrutura. A ramificação da cadeia se produz pela ação do oxigênio sobre o acetaldeído ou sobre os aldeídos de maior peso molecular. A probabilidade de ramificação aumenta até um máximo e volta a descender acompanhando o comportamento da temperatura. O ulterior aumento da temperatura favorece a reação oxigênio - acetaldeído que compete com as que iniciam a cadeia. Em temperaturas elevadas, estas reações se tornam predominantes e a cadeia se interrompe.

Um dos desafios em construir um modelo de cinética química de reações em cadeia consiste em reproduzir este comportamento de formação e destruição de moléculas intermediárias, estáveis ou não, nos tempos característicos, em diferentes temperaturas, concentrações e pressões. A seguir discute-se em detalhe a cinética da ignição de misturas de metano, propano, butano e acetileno com ar.

3.6.2 Desenvolvimento de Mecanismos Cinéticos.

Os mecanismos cinéticos podem envolver dezenas de reações químicas elementares, como por exemplo, no mecanismo H_2/CO , ou várias centenas de reações, como no caso dos hidrocarbonetos (BARRETO, 2002).

Na **Figura 3.1**, adaptada de WARNATZ et al. (1999), pode-se verificar o aumento dramático do número de espécies e reações químicas elementares em função do número de carbonos no combustível durante a oxidação de um alcano. Este aumento deve-se principalmente ao grande número de espécies químicas estáveis e radicais formados os quais apresentam uma grande variedade de estruturas isoméricas.

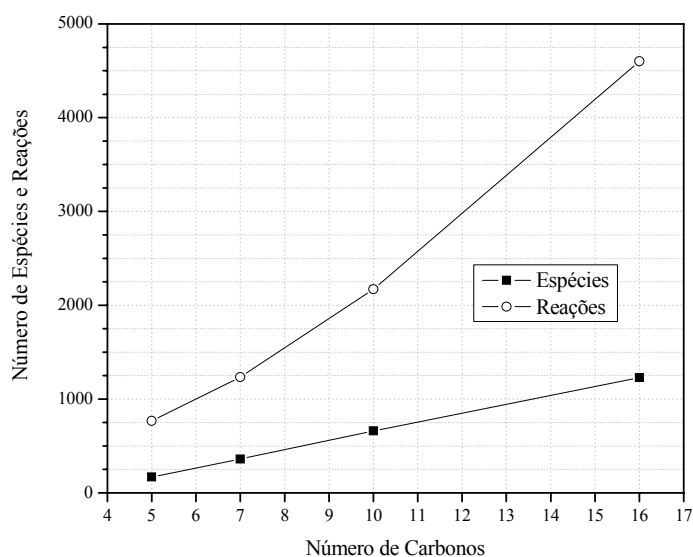


Figura 3.1 Número de espécies e reações envolvidas na oxidação de um Alcano a baixas temperaturas (adaptado de WARNATZ et al., 1999).

O mecanismo cinético detalhado descreve quantitativamente a taxa de formação e destruição de espécies químicas estáveis e radicais intermediários em função do tempo, para uma faixa ampla de temperatura, pressão e razão estequiométrica. Na combustão de hidrocarbonetos, as reações são inicializadas pela produção de radicais intermediários altamente reativos a partir das espécies estáveis.

Estes radicais intermediários, normalmente são pequenos radicais com elétrons desaparelhados, tais como **H**, **O**, **OH**, que são altamente reativos (BARRETO, 2002). Podem ser produzidos por descargas elétricas, foto-dissociação ou termicamente. Estas reações são chamadas de reações de iniciação. As reações de destruição de espécies químicas estáveis se propagam quando os radicais reagem com moléculas estáveis gerando radicais adicionais. Estas reações que formam radicais adicionais a partir da reação com radicais já existentes são denominadas de reações de propagação e ramificação. Nas reações de ramificação mais radicais são gerados do que consumidos. A eliminação dos radicais formados ocorre nas etapas de terminação. Esta eliminação pode ocorrer por recombinação de partículas estáveis na fase gasosa ou por destruição na superfície sólida do reator.

A interação de todas estas reações elementares governa a totalidade do processo de combustão. Contudo, independentemente das propriedades específicas do combustível, todos os mecanismos de reação mostram propriedades características semelhantes para os processos de combustão. Na estruturação e teste de mecanismos cinéticos detalhados é comum dividir o

mecanismo completo em grupos de espécies químicas que formam sub-mecanismos do mecanismo maior. Um exemplo, são as reações que formam os sub-mecanismos para o H_2 e para o CO no mecanismo de combustão do CH_4 .

O mecanismo de reação para o sistema H_2/O_2 , apresentado a seguir, tem basicamente as mesmas características estruturais dos demais mecanismos cinéticos apresentados nas seções subseqüentes. Por simplicidade apenas este mecanismo será escrito de forma detalhada, primeiro pela facilidade de descrição e pequeno tamanho, e segundo, por a sua praticidade didática para o entendimento da estrutura dos mecanismos cinéticos.

3.6.3 Mecanismo de Reação para o Sistema H_2/O_2 .

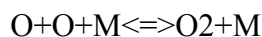
O mecanismo cinético para o sistema H_2/O_2 , apresentado a seguir é uma simplificação da primeira versão do mecanismo GRIMech 1.0, e tem sido amplamente utilizado para estudos que envolvem a combustão do hidrogênio. O mecanismo consta de três elementos, O , H e AR , nove espécies químicas, Ar , H , O , O_2 , OH , H_2O , HO_2 e H_2O_2 , e vinte e oito reações elementares.

Na **Tabela 3.1** está a descrição detalhada deste mecanismo. Os dados fornecidos são as constantes cinéticas do modelo de Arrhenius para a constante de velocidade de reação. O modelo de Arrhenius para a constante de velocidade pode ser escrito como

$$k = AT^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad [3-7]$$

onde A é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação, n é o expoente da temperatura e R é a constante universal dos gases (1,987 cal/mol-K ou 8,314 J/mol-K).

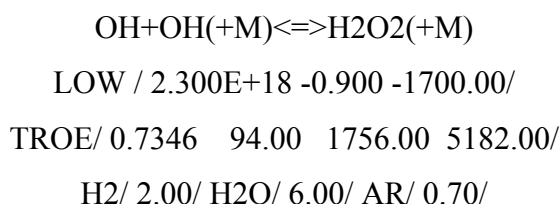
No mecanismo cinético, a taxa de velocidade em direção da direita é calculada com a equação acima, enquanto que a taxa de velocidade em direção da esquerda é calculada pelo equilíbrio químico segundo a equação 2.34. A **Tabela 3.1** apresenta o mecanismo na forma como deve ser escrito para posteriormente ser interpretado por códigos de cinética química tais como o CANTERA (2001) ou o CHEMKIN (2003). Um comentário importante em relação à formatação do mecanismo refere-se às reações que envolvem colisão bi-molecular ou ter-molecular com um terceiro corpo “M”, como, por exemplo, a reação (1) listada como



H2/ 2.40/ H2O/15.40/ AR/ 0.83/

Esta notação indica diferentes valores para o coeficiente pré-exponencial na equação de Arrhenius dependendo de “M”. Por exemplo, se o terceiro corpo “M” for H_2 (hidrogênio), o coeficiente pré-exponencial será 2,40 vezes o valor tabelado para essa reação, se o coeficiente “M” for Ar (argônio), o valor seria 0,83 vezes o valor tabelado e assim sucessivamente.

Para reações unimoleculares e de associação, sabe-se que o coeficiente de reação depende da pressão, e que este pode ser escrito na forma proposta por **Troe** (CHEMKIN GAS PHASE KINETICS Core Manual *apud* Troe (1983)). Isto acontece, por exemplo, na reação (11), escrita como



A palavra “LOW”, logo abaixo da reação indica o limite inferior de pressão, seguido de três números os quais correspondem aos valores de K_0 , n_0 e E_0 , na equação de Arrhenius,

$$k_0 = A_0 T^{n_0} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right), \quad [3-8]$$

com a qual o programa calcula o valor para a constante de reação no limite inferior de pressão. De forma análoga, define-se uma expressão para a constante de reação, quando encontrada a palavra “HIGH”, definindo os valores de K_∞ , n_∞ e E_∞ na equação de Arrhenius,

$$k_\infty = A_\infty T^{n_\infty} \exp\left(-\frac{E_\infty}{RT}\right) \quad [3-9]$$

Então, para o limite superior de pressão, tendo definido os dois limites de pressão, o programa (CANTERA ou CHEMKIN), calcula a constante de reação para alguma pressão dada, por

$$k = k_\infty \left(\frac{P_r}{1 + P_r} \right) F \quad [3-10]$$

na qual a pressão reduzida, P_r é dada por

$$P_r = \frac{k_0[M]}{k_\infty} \quad [3-11]$$

onde $[M]$ é a concentração molar da mistura.

Na equação [3.10] a função F pode ser definida de duas formas, **Troe** (CHEMKIN GAS PHASE KINETICS Core Manual *apud* Troe (1983)), ou mediante a aproximação **SRI** (CHEMKIN GAS PHASE KINETICS Core Manual *apud* Stewart (1989)).

A forma de Troe é

$$\log(F) = \left[1 + \left[\frac{\log(P_r) + c}{n - d[\log(P_r) + c]} \right]^2 \right]^{-1} \log(F_{cent}) \quad [3-12]$$

onde

$$c = -0.4 - 0.67 \log(F_{cent})$$

$$n = 0.75 - 1.27 \log(F_{cent})$$

$$d = 0.14$$

e,

$$F_{cent} = (1 - \alpha) \exp\left(-T/T^{***}\right) + \alpha \exp\left(-T/T^*\right) + \exp\left(-T^{**}/T\right) \quad [3-13]$$

Desta forma os quatro números listados a seguir da palavra TROE, abaixo da reação no mecanismo cinético, representam os quatro parâmetros α , T^{***} , T^* e T^{**} .

A outra forma de definir a função F é segundo a aproximação **SRI**, escrevendo a função F como

$$F = d \left[a \exp\left(-b/T\right) + \exp\left(-T/c\right) \right]^X T^e \quad [3-14]$$

na qual

$$X = \frac{1}{1 + \log^2(P_r)} \quad [3-15]$$

Nos mecanismos cinéticos empregados neste trabalho são poucas as reações químicas dependentes da pressão que utilizam esta segunda aproximação para o cálculo do coeficiente de reação. Como exemplos, somente duas reações químicas do mecanismo cinético de KONNOV, as reações 358 e 1036, utilizam a aproximação SRI.

Tabela 3.1 Mecanismo cinético de reação para o sistema H_2/O_2 na nomenclatura adequada para CANTERA e CHEMKIN (ver o texto).

| | Reação | A mole-cm-sec-K | n | E_a cal/mole |
|----|--|--------------------|---------|-------------------|
| 1 | $O+O+M \rightleftharpoons O_2+M$ H2/ 2.40/ H2O/15.40/ AR/ 0.83/ | 1.200E+17 | -1.000 | 0.00 |
| 2 | $O+H+M \rightleftharpoons OH+M$ H2/ 2.00/ H2O/ 6.00/ AR/ 0.70/ | 5.000E+17 | -1.000 | 0.00 |
| 3 | $H+H+M \rightleftharpoons H_2+M$ H2/ 0.00/ H2O/ 0.00/ AR/ 0.63/ | 1.000E+18 | -1.000 | 0.00 |
| 4 | $H+H+H_2 \rightleftharpoons 2H_2$ | 9.000E+16 | -0.600 | 0.00 |
| 5 | $H+H+H_2O \rightleftharpoons H_2+H_2O$ | 6.000E+19 | -1.250 | 0.00 |
| 6 | $H+O_2+M \rightleftharpoons HO_2+M$ O2/ 0.00/ H2O/ 0.00/ AR/ 0.00/ | 2.800E+18 | -0.860 | 0.00 |
| 7 | $H+O_2+O_2 \rightleftharpoons HO_2+O_2$ | 2.080E+19 | -1.240 | 0.00 |
| 8 | $H+O_2+H_2O \rightleftharpoons HO_2+H_2O$ | 11.26E+18 | -0.76 | 0.00 |
| 9 | $H+O_2+AR \rightleftharpoons HO_2+AR$ | 7.000E+17 | -0.800 | 0.00 |
| 10 | $H+OH+M \rightleftharpoons H_2O+M$ H2/ 0.73/ H2O/ 3.65/ AR/ 0.38/ | 2.200E+22 | -2.000 | 0.00 |
| 11 | $OH+OH(+M) \rightleftharpoons H_2O_2(+M)$ LOW / 2.300E+18 -0.900 -1700.00/ TROE/ 0.7346 94.00 1756.00 5182.00/ H2/ 2.00/ H2O/ 6.00/ AR/ 0.70/ | 7.400E+13 | -0.370 | 0.00 |
| 12 | $O+H_2 \rightleftharpoons H+OH$ | 3.870E+04 | 2.700 | 6260.00 |
| 13 | $O+HO_2 \rightleftharpoons OH+O_2$ | 2.000E+13 | 0.00 | 0.00 |
| 14 | $O+H_2O_2 \rightleftharpoons OH+HO_2$ | 9.630E+06 | 2.000 | 4000.00 |
| 15 | $H+O_2 \rightleftharpoons O+OH$ | 2.650E+16 | -0.6707 | 17041.00 |
| 16 | $H+HO_2 \rightleftharpoons O+H_2O$ | 3.970E+12 | 0.00 | 671.00 |
| 17 | $H+HO_2 \rightleftharpoons O_2+H_2$ | 4.480E+13 | 0.00 | 1068.00 |
| 18 | $H+HO_2 \rightleftharpoons 2OH$ | 0.840E+14 | 0.00 | 635.00 |
| 19 | $H+H_2O_2 \rightleftharpoons HO_2+H_2$ | 1.210E+07 | 2.000 | 5200.00 |
| 20 | $H+H_2O_2 \rightleftharpoons OH+H_2O$ | 1.000E+13 | 0.00 | 3600.00 |
| 21 | $OH+HO_2 \rightleftharpoons O_2+H_2O$ | 2.160E+08 | 1.510 | 3430.00 |
| 22 | $OH+OH \rightleftharpoons O+H_2O$ | 3.570E+04 | 2.400 | -2110.00 |
| 23 | $OH+HO_2 \rightleftharpoons O_2+H_2O$ DUPLICATE | 1.450E+13 | 0.00 | -500.00 |
| 24 | $OH+HO_2 \rightleftharpoons O_2+H_2O$ | 1.450E+13 | 0.00 | 17330.00 |

| | | | | |
|----|--------------------------------|-----------|------|----------|
| | DUPLICATE | | | |
| 25 | OH+H2O2<=>HO2+H2O DUPLICATE | 2.000E+12 | 0.00 | 427.00 |
| 26 | OH+H2O2<=>HO2+H2O DUPLICATE | 1.700E+18 | 0.00 | 29410.00 |
| 27 | HO2+HO2<=>O2+H2O2 DUPLICATE | 1.300E+11 | 0.00 | -1630.00 |
| 28 | HO2+HO2<=>O2+H2O2 DUPLICATE | 4.200E+14 | 0.00 | 12000.00 |

Em alguns casos, reações químicas envolvendo as mesmas espécies químicas ocorrem de acordo com processos cinéticos diferentes para altas e baixas temperaturas que não são descritos adequadamente por uma única expressão de Arrhenius. O sentido da palavra DUPLICATE nos mecanismos cinéticos detalhados contempla esta possibilidade. Usando esta palavra chave, se podem incluir várias reações químicas elementares iguais, mas fornecendo diferentes parâmetros cinéticos em cada ocorrência. A velocidade de reação final para a reação química em questão é obtida da soma das velocidades de reação calculadas a partir dos parâmetros em cada ocorrência.

3.6.4 Mecanismo de Reação GRIMech 3.0

O mecanismo GRIMech 3.0 é um dos mais empregados na atualidade para modelagem de processos de combustão empregando gás metano como combustível e é um mecanismo relativamente pequeno quando comparado aos mecanismos cinéticos para hidrocarbonetos maiores.

O desenvolvimento e teste deste mecanismo envolveram os trabalhos em rede de um grupo de pesquisadores oriundos de várias universidades e laboratórios de pesquisa governamentais ao longo de vários anos. Este trabalho permanece como uma referência mundial na estruturação de mecanismos cinéticos de hidrocarbonetos. Na referência GRIMech (2000) encontra-se mais informação sobre este mecanismo cinético.

3.6.5 Mecanismo de Reação para o Acetileno.

Este mecanismo de reação foi desenvolvido na Universidade de Delaware, e tem a aplicação específica para modelar a oxidação do acetileno em tubos de choque. Não é muito

conhecido e também não tem muita abrangência, pois foi criado, como praticamente todos os mecanismos cinéticos, para aplicações específicas envolvendo a oxidação do acetileno. Informações mais completas sobre este mecanismo podem ser encontradas em LASKIN (1999)

3.6.6 Mecanismo de Reação Simplificado para o Acetileno.

Este mecanismo foi uma simplificação feita por WILLIAMS (2001) de um mecanismo cinético detalhado para a oxidação de acetileno. O mecanismo esquematiza de forma simples o processo de combustão do acetileno. Informações adicionais deste mecanismo podem ser encontradas em WILLIAMS (2001)

3.6.7 Mecanismo de Reação de Konnov.

Entre os mecanismos cinéticos de porte médio, o mecanismo de Konnov é o mais conhecido. É um mecanismo que permite modelar o processo de combustão de combustíveis que contém um, dois ou três átomos de carbono na molécula. O mecanismo tem sido validado para diferentes aplicações com bons resultados. Informações adicionais deste mecanismo podem ser encontradas em KONNOV (2000).

3.6.8 Mecanismo de Reação para o n-Butano.

Este mecanismo foi desenvolvido no Lawrence Livermore National Laboratory e tem como principal função modelar a formação de hidrocarbonetos aromáticos e aromáticos policíclicos (PCH e PAH), em chamas atmosféricas e ricas em propano/butano. Mais informações sobre este mecanismo cinético podem ser encontradas em Livermore (1999).

A Tabela 3.2 apresenta as diferentes características dos mecanismos cinéticos detalhados usados neste trabalho.

Tabela 3.2 Características dos mecanismos cinéticos usados neste trabalho.

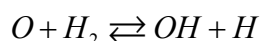
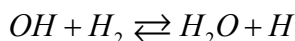
| Mecanismo | GRIMech 3.0 | Oxidação do Acetileno - Laskin | Simplificado para o Acetileno - Williams | Alexander Konnov | Livermore - nButano |
|---|-------------------------------|--------------------------------------|---|---|----------------------------------|
| Elementos | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Espécies Químicas | 53 | 52 | 17 | 127 | 155 |
| Reações Elementares | 325 | 349 | 25 | 1200 | 689 |
| Cinética para NOx | Sim | Não | Não | Sim | Não |
| Cinética para PHA | Não | Não | Não | Não | Sim |
| Faixa de pressão (atm) | 0,013 - 10 | | | 0,0921 - 7,5 | 1 |
| Faixa de razão de estequiometria, para sistemas premisturados | 0,1 - 5 | Misturas Ricas e Pobres em Acetileno | Misturas Ricas em Acetileno | Misturas Ricas e Pobres em Combustível | Misturas Ricas em Combustível |
| Comentarios Adicionais | Desenvolvido para gas Natural | Prevê a isomerização do Acetileno | Oxidação de Acetileno em altas temperaturas | Robusto para hidrocarbonetos até com 3 carbonos na molécula | Desenvolvido para Chamas livres. |

A seguir estes mecanismos são aplicados aos combustíveis de interesse neste trabalho.

3.7 Resultados e Análises.

3.7.1 Combustão do Hidrogênio.

A oxidação do hidrogênio, que pode ser considerada como um dos fenômenos químicos mais estudados, ocorre mediante um mecanismo em cadeia. A importância relativa entre as reações elementares neste sistema varia segundo as condições experimentais. As reações mais importantes são aquelas que levam à formação de valências livres sob a forma de radicais OH ou átomos H e O , segundo o esquema:



Estas duas últimas são reações de ramificação, as quais produzem dois radicais à custa do consumo de um radical. Quando a velocidade de produção destes elementos ativos supera a velocidade de destruição, o processo se desenvolve com características de explosão. É conhecido que, em temperatura suficientemente elevada, determinadas misturas combustível-comburente são susceptíveis de dar lugar, sem outra excitação, a uma deflagração, que pode degenerar em detonação em condições adequadas.

O mecanismo listado na Tabela 3.1 reproduz este comportamento. Usando este mecanismo foi feita a modelagem da ignição do processo de combustão para o sistema H_2/O_2 . Lembra-se que a ignição é modelada como sendo um processo zero - dimensional, no qual, as diferentes variáveis só dependem do tempo. Na **Figura 3.2** são apresentados os resultados das evoluções com o tempo das frações molares das nove espécies químicas consideradas no mecanismo cinético.

Percebe-se que o radical peróxido de hidrogênio (H_2O_2), nas condições dadas, é um composto intermediário, pois no instante final do processo, a sua fração molar volta a ser quase zero ao mesmo tempo em que ocorre a formação da água. Também se notam a presença do hidrogênio e do oxigênio monoatômicos como compostos intermediários.

Como exposto anteriormente, um mecanismo cinético pode constar de uma grande quantidade de reações químicas elementares. Porém, dependendo da aplicação do processo cinético (chama estável, ignição, nível térmico, poluentes, etc.), existe a possibilidade de eliminar muitas daquelas reações e ainda conseguir uma boa reprodução do processo. Desta forma, métodos de análise para eliminar reações que não são importantes para o processo em questão têm sido desenvolvidos.

Por exemplo, as análises de sensibilidade identificam no corpo do mecanismo cinético as etapas elementares limitantes do mecanismo. Desta forma, taxas de reação de reações elementares com um coeficiente alto de sensibilidade devem ser bem determinadas, pois estes valores têm grande influência nos resultados do modelo matemático do processo (WARNATZ, 1999).

A **Figura 3.3** mostra o coeficiente de sensibilidade à temperatura em cada instante de tempo de quatro das vinte e oito reações químicas do mecanismo cinético. A mesma figura mostra também a evolução da temperatura. Valores positivos de coeficiente de sensibilidade indicam a tendência da reação química de contribuir para o aumento de temperatura.

Foram escolhidas as reações 6, 7, 12 e 15 pelo maior valor do coeficiente de sensibilidade quando comparadas com as outras 24 reações. A **Figura 3.3** mostra que, caso os dados experimentais da temperatura não se aproximem aos dados teóricos resultantes do mecanismo cinético, dever-se-ia enfocar muito mais atenção nestas quatro reações e olhar os coeficientes da equação de Arrhenius. Isto não descarta a participação das outras 24 reações químicas no valor da temperatura, só que são estas quatro reações as que mais influenciam o valor da temperatura.

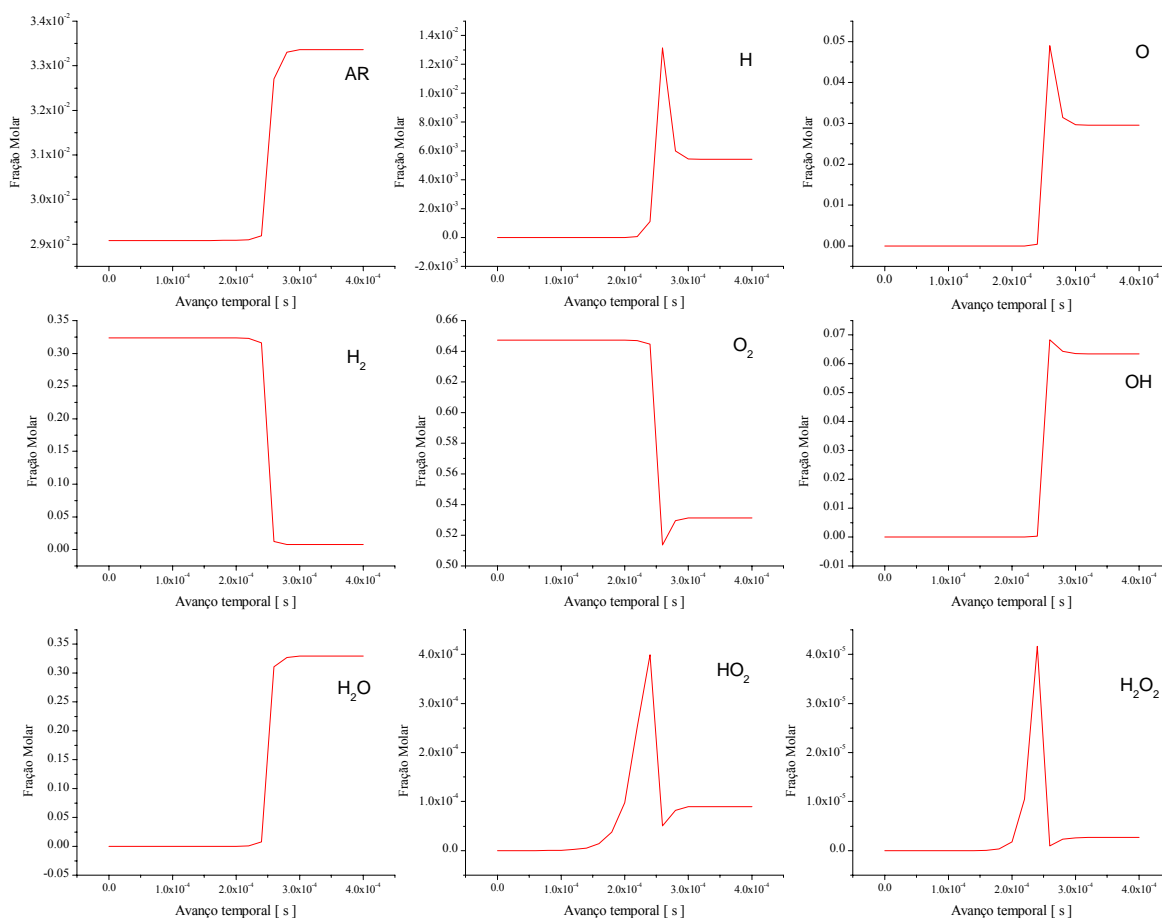


Figura 3.2 Evolução no tempo das espécies no modelo de ignição do sistema H_2/O_2

Da mesma forma que se faz uma análise de sensibilidade para a temperatura, pode se fazer análises de sensibilidade para um conjunto de espécies químicas. Por exemplo, é bem sabido que o radical OH é fundamental nos processos de combustão de hidrocarbonetos. Pode-se fazer então uma análise da influência de cada reação química na destruição ou formação do radical OH . A **Figura 3.4** mostra os resultados desta análise. Valores positivos de coeficiente de sensibilidade indicam a tendência da reação química de contribuir para a formação de OH .

Novamente, as mesmas quatro reações são as mais representativas do mecanismo cinético, responsáveis pela formação e destruição do radical hidroxila. Caso os dados experimentais da concentração do radical hidroxila não forem similares aos dados teóricos calculados via este mecanismo cinético, estas quatro reações químicas seriam as primeiras em serem consideradas como causadoras de erro.

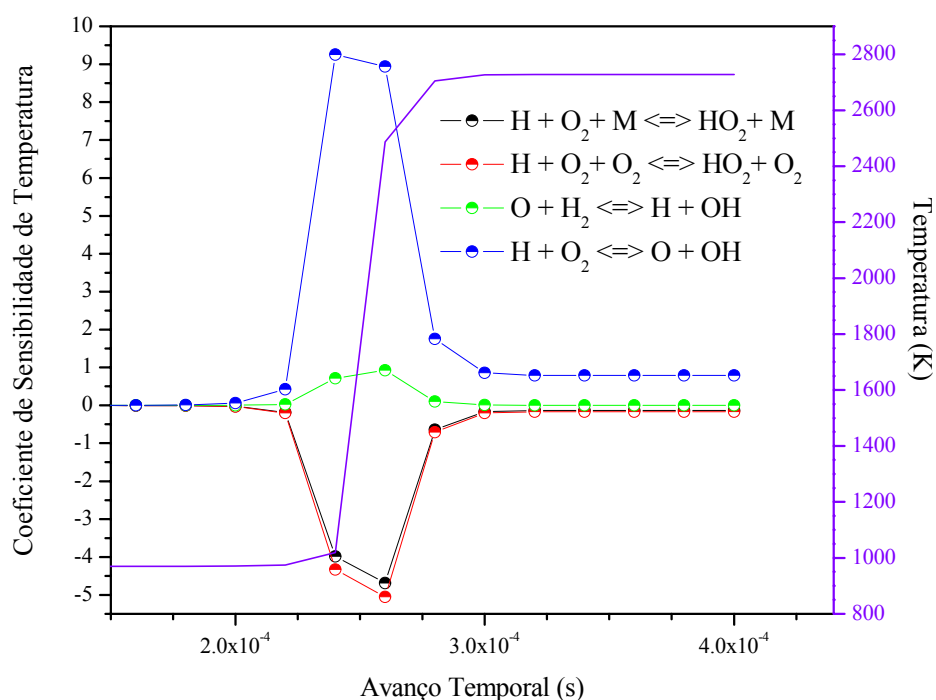


Figura 3.3 Coeficiente de sensibilidade à temperatura no mecanismo H_2/O_2 .

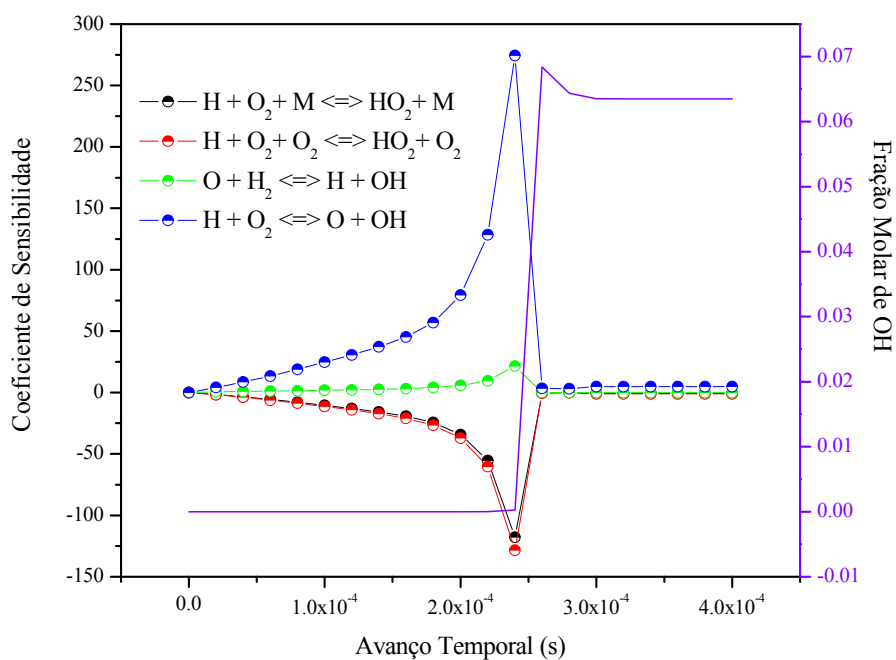


Figura 3.4 Coeficiente de sensibilidade ao radical hidroxila (OH).

Existem também outras ferramentas que podem ser aplicadas na análise de mecanismos cinéticos. Duas destas são a análise de fluxo de reação (*Reaction Flow Analysis*) e a análise de auto valores (*Eigenvector Analysis*).

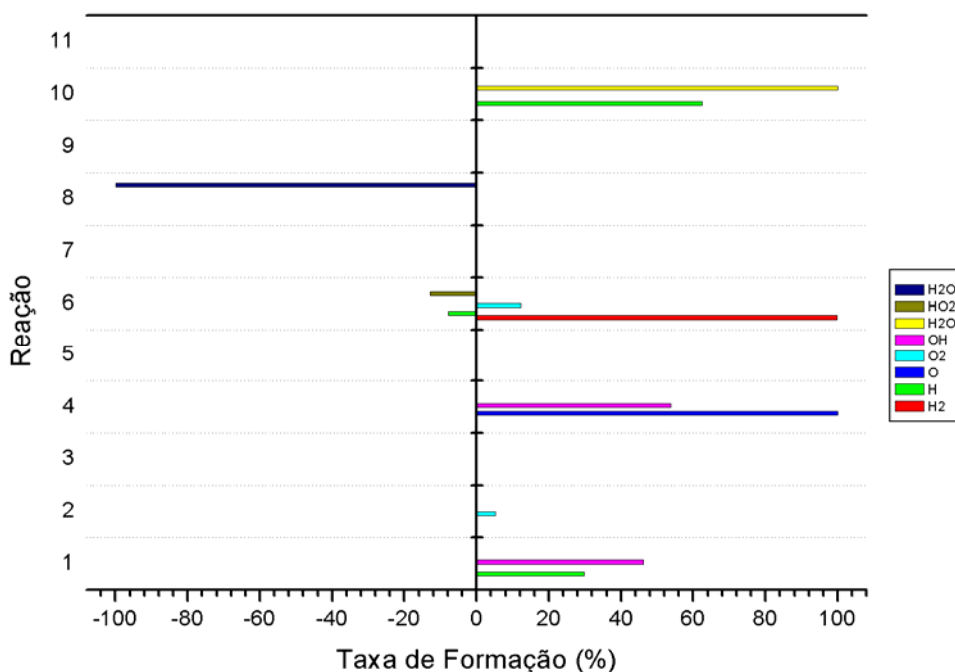


Figura 3.5 Análise integral de fluxo de reação, formação (valores positivos) e destruição (valores negativos), para as primeiras 11 reações do mecanismo de reação do sistema H_2-O_2

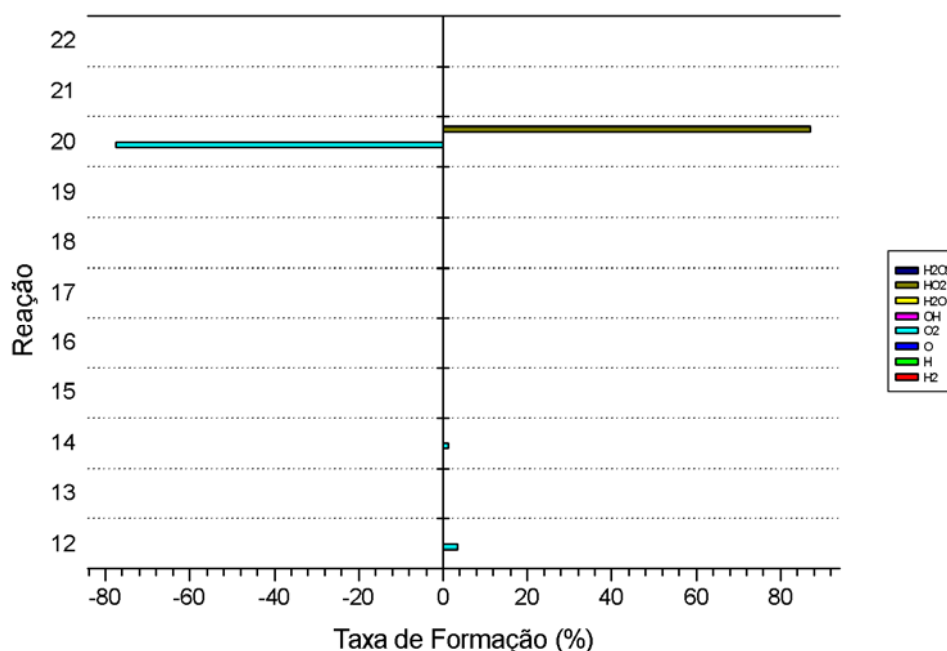
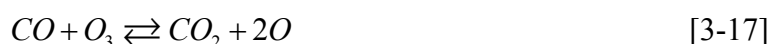


Figura 3.6 Análise integral de fluxo de reação, formação (valores positivos) e destruição (valores negativos), para as últimas 11 reações do mecanismo de reação do sistema H_2-O_2

Por sua vez, a análise de fluxo de reação pode ser realizada de forma integral ou local. A análise integral de fluxo de reação consiste em determinar a destruição ou formação de espécies químicas em cada uma das reações do mecanismo cinético durante todo o processo de combustão. A análise local de fluxo de reação determina localmente a destruição ou formação de espécies químicas em cada reação, num tempo específico do processo cinético. Neste trabalho, foi implementado numericamente no programa CANTERA a análise integral de fluxo de reação, para o processo de ignição do sistema H_2-O_2 , integrando a formação ou destruição das espécies químicas no tempo total do processo. A **Figura 3.5** mostra os resultados para as primeiras 11 reações e a **Figura 3.6** mostra os resultados para as 11 reações posteriores. Nota-se a forte influência na criação e destruição de espécies químicas das reações 20, 10, 8, 6, 4, e 1 no processo de combustão. WARNATZ (1999) apresenta uma descrição completa de análises de mecanismos de reação.

3.7.2 Combustão do Monóxido de Carbono.

As reações que ocorrem no processo de oxidação do monóxido de carbono têm fundamental importância na química das chamas, já que constitui um caminho obrigatório para a combustão de todos os hidrocarbonetos. É aceito que os átomos de oxigênio formam parte do grupo dos transportadores da cadeia (a concatenação das moléculas de oxigênio em uma ou mais etapas da propagação). Em algumas condições, por exemplo, a ramificação pode estar ligada à presença de ozônio, segundo as reações,



nas quais as moléculas de N_2 , O_2 e CO podem ser consideradas como a terceira espécie nas reações ternárias. No entanto, a interação direta do ozônio com o dióxido de carbono não pode se realizar num nível térmico inferior aos 573 K, já que requer uma energia de ativação grande (> 125 kJ/mol). Aparentemente o CO é oxidado pelos átomos de oxigênio obtidos da decomposição do ozônio, isto é, a reação inversa à reação [3.17] e isto ocorre muito rapidamente num campo de temperaturas mais altas. LEWIS e VON ELBE (1968) e GLASSMAN (1996) apresentam uma discussão mais profunda tanto da combustão do hidrogênio, como da combustão do monóxido de carbono. Aqui apresenta-se somente os tópicos mais importantes do ponto de vista cinético, para serem implementados como análises simples de sub-mecanismos de reação, pois quando se analisa o mecanismo cinético para um

hidrocarboneto qualquer, necessariamente de forma intrínseca se aborda a cinética do hidrogênio e a cinética do monóxido de carbono.

3.7.3 Combustão do Metano.

No presente trabalho foram abordados aspetos teóricos da combustão do metano através de modelos zero dimensional e unidimensional, sendo o primeiro em reator perfeitamente misturado (PSR) e o segundo em um escoamento laminar permanente, com perfil de velocidade uniforme e a pressão constante (UFR). Foram utilizados dois programas computacionais para a solução das equações, o CHEMKIN e o CANTERA. Ainda foram utilizados 4 mecanismos de cinética química, o GRIMech 3.0, KONNOV, LourdMech e AcetyleneMech. A primeira análise é com relação à resposta dos dois programas computacionais para um mesmo mecanismo cinético.

A **Figura 3.7** mostra a evolução da temperatura de combustão para um reator perfeitamente misturado empregando o mecanismo GRIMech 3.0 e resolvendo com CHEMKIN e CANTERA.

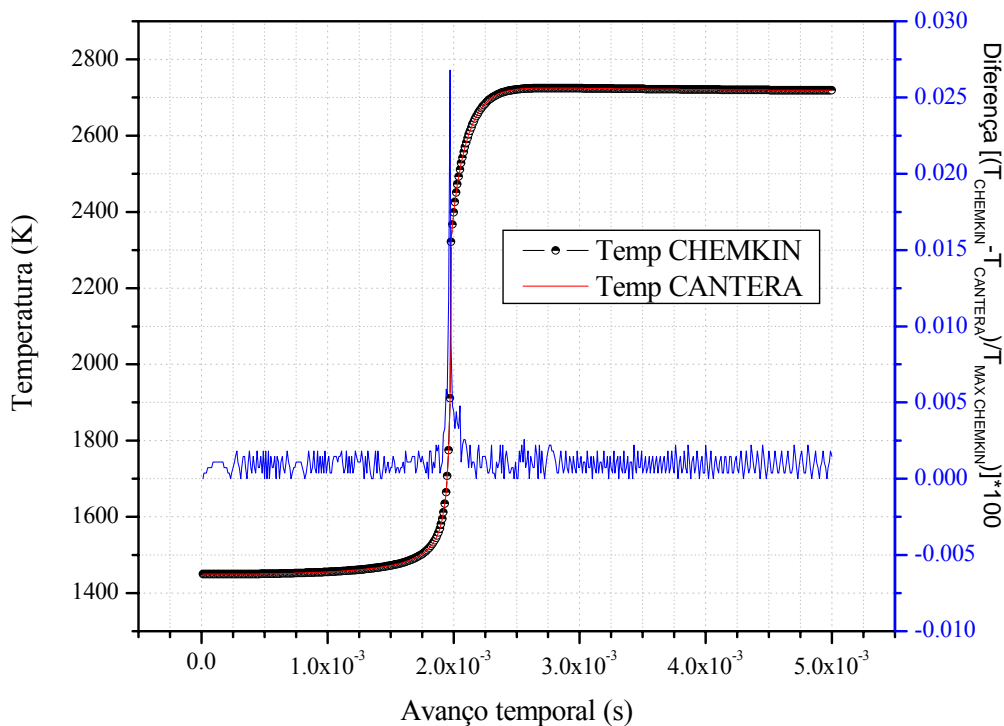


Figura 3.7 Comparação dos perfis de temperatura obtidos pelos dois códigos cinéticos na combustão do metano em condições estequiométricas.

A diferença observada entre a evolução da temperatura prevista pelos dois programas não pode ser discernida visualmente nas curvas de temperatura. Então, no eixo vertical direito mostra-se a diferença dos valores das temperaturas em percentagem e observa-se que a diferença máxima no valor da temperatura é da ordem de 0,027 %. A diferença em tempos computacionais no processamento com os dois programas, usando o mesmo mecanismo cinético, GRIMech 3.0, foi negligenciável. Ainda, o tempo computacional foi extremamente pequeno para ambos os programas, processando em um micro AMD ATHLON 1600+, 256 MB de RAM. Sendo assim, dada a maior versatilidade do programa CHEMKIN, (lembra-se que a versão do CANTERA utilizada está limitada a 160 espécies químicas e 700 reações elementares), este foi usado nas simulações subseqüentes.

A seguir verifica-se a resposta dos mecanismos GRIMech 3.0, LourdMech, e AcetyleneMech usando o CHEMKIN. A **Figura 3.8** mostra a evolução temporal da temperatura para a ignição do metano com ar num PSR usando os três mecanismos.

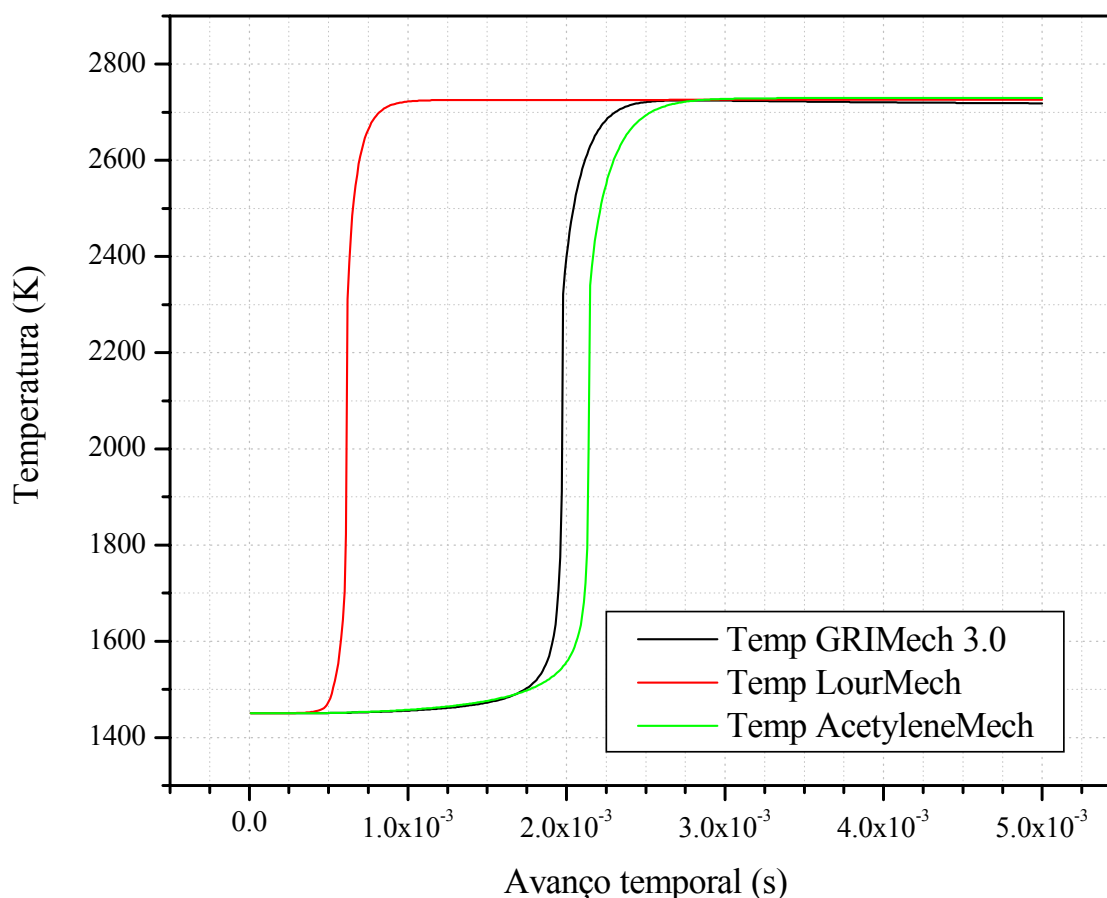


Figura 3.8 Comparação dos perfis de temperatura no processo de combustão do metano em condições estequiométricas, com diferentes mecanismos cinéticos.

Observa-se que existe um atraso relativo do mecanismo AcetyleneMech em relação ao GRIMech. Ainda o mecanismo LourdMech apresenta o menor tempo de indução entre os três. Porém, todos os mecanismos descrevem a mesma evolução da temperatura e atingem o mesmo nível térmico final indicando que a condição de equilíbrio é satisfeita.

A diferença observada no período de indução pode estar relacionada com as reações elementares que levam a formação e destruição do radical hidroxila. Estas podem estar sendo modeladas com energias de ativação semelhantes, porém com valores diferentes de fator pré-exponencial. Neste trabalho, não será feita uma análise que poderia levar à melhora das previsões dos mecanismos AcetyleneMech e LourdMech. Como o mecanismo GRIMech 3.0 tem sido extensivamente testado na literatura, este será utilizado na sequência deste capítulo.

3.7.3.1 Efeito da Razão Estequiométrica no Tempo de Indução para o Metano.

Para o estudo da ignição do metano, foi utilizado um modelo zero - dimensional (PSR). Nas varias situações simuladas, manteve-se fixos a temperatura inicial da mistura, o avanço temporal e o número de passos no tempo e variou-se a razão de estequiometria.

A Figura 3.9 mostra a evolução da temperatura de combustão em função do tempo e da razão de estequiometria. Variou-se a razão de estequiometria desde $\Phi = 0,6$ até $\Phi = 2,0$. Estes nove pontos estão representados no “Eixo_estequiometrico” com $\Phi = 0,6$ começando na origem do eixo e então se incrementando para a esquerda. O avanço de tempo foi feito em incrementos de 10^{-5} segundos.

Na Figura 3.9 pode se observar que o período de indução, além de ser função das propriedades químicas, da composição do combustível e das condições iniciais, é também função da razão de estequiometria.

Para misturas ricas em comburente, o período de indução se reduz consideravelmente. Este fato pode estar relacionado com a evolução do radical hidroxila. Para verificar este aspecto, a Figura 3.10 mostra a fração molar do radical *OH* em função do tempo para diferentes valores da razão de estequiometria.

Observa-se que a produção de *OH* também se inicia mais cedo para misturas ricas em ar, o que se correlaciona com a variação da temperatura. Também, verifica-se que a máxima formação de *OH* relaciona-se com a máxima temperatura de combustão.

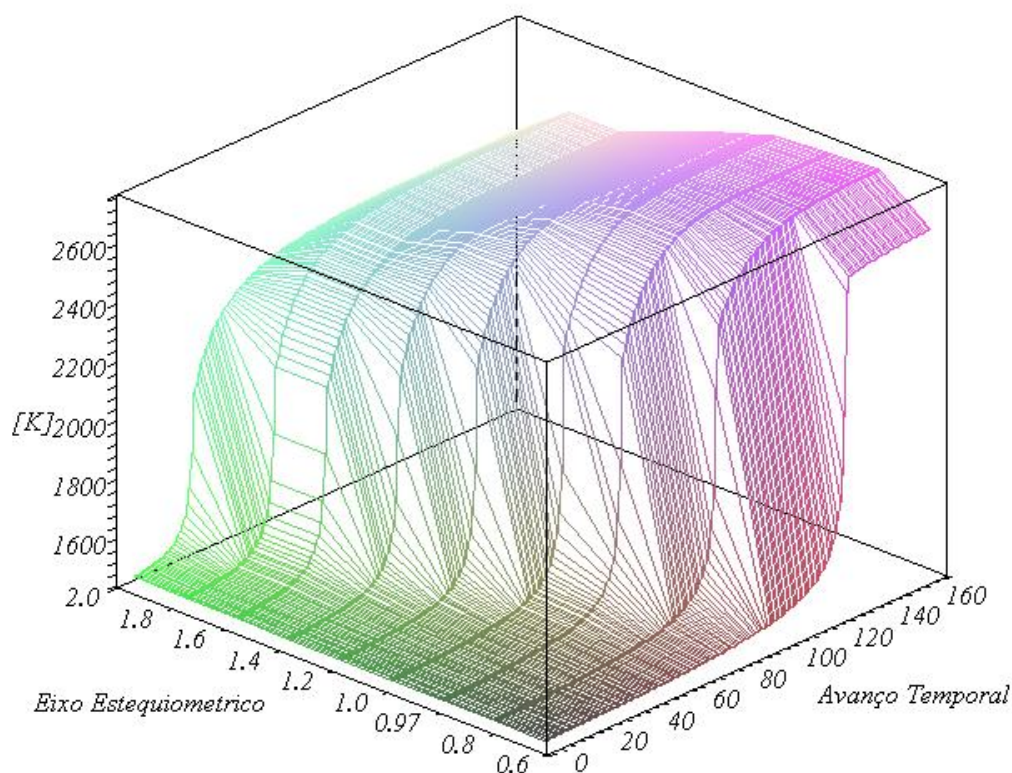


Figura 3.9 Evolução da temperatura de combustão adiabática do metano em PSR em função da razão de estequiometria e do avanço temporal.

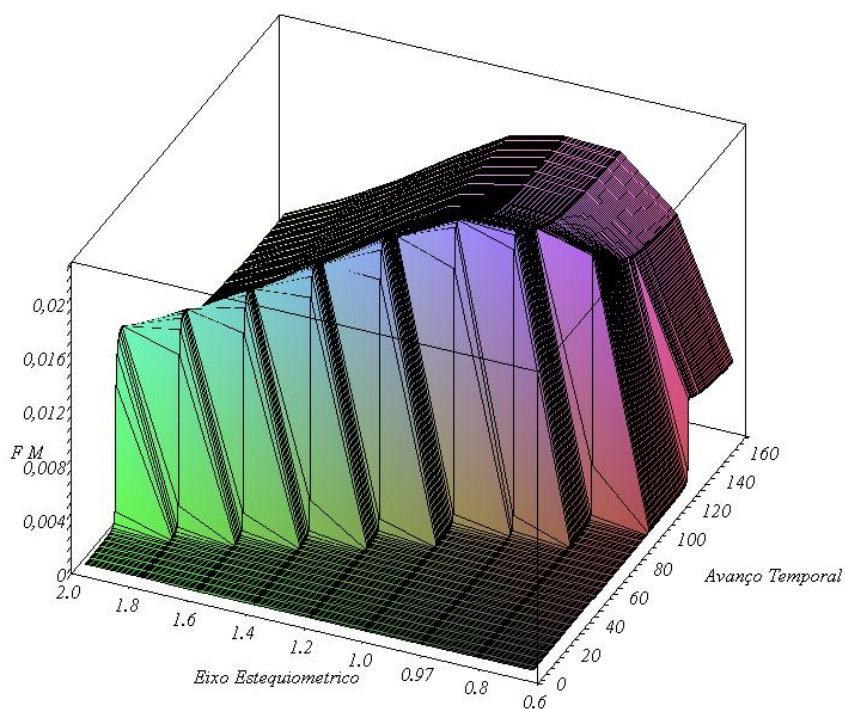


Figura 3.10 Variação da fração molar do radical hidroxila em relação ao tempo para diversos valores de razão de estequiometria.

É provável ainda que a formação de espécies intermediárias de tipo aldeído (formaldeído e acetaldeído, CH_2O e CH_3CHO , respectivamente) ocorra mais rapidamente em misturas ricas em ar, devido à maior disponibilidade de O_2 . A **Figura 3.11** mostra a formação de formaldeído (CH_2O) e a **Figura 3.12** mostra a formação de acetaldeído (CH_3CHO).

Na **Figura 3.11**, verifica-se que em ambas razões de estequiometria o formaldeído começa a se formar bastante cedo, porém a quantidade máxima, embora menor, ocorre mais cedo para misturas ricas em ar.

Na **Figura 3.12** também se verifica a mesma situação com a espécie acetaldeído, formando-se mais cedo para maior quantidade de ar. Pode-se argüir, comparando-se as figuras 3.11 e 3.12., que a formação do acetaldeído é uma consequência da formação do formaldeído.

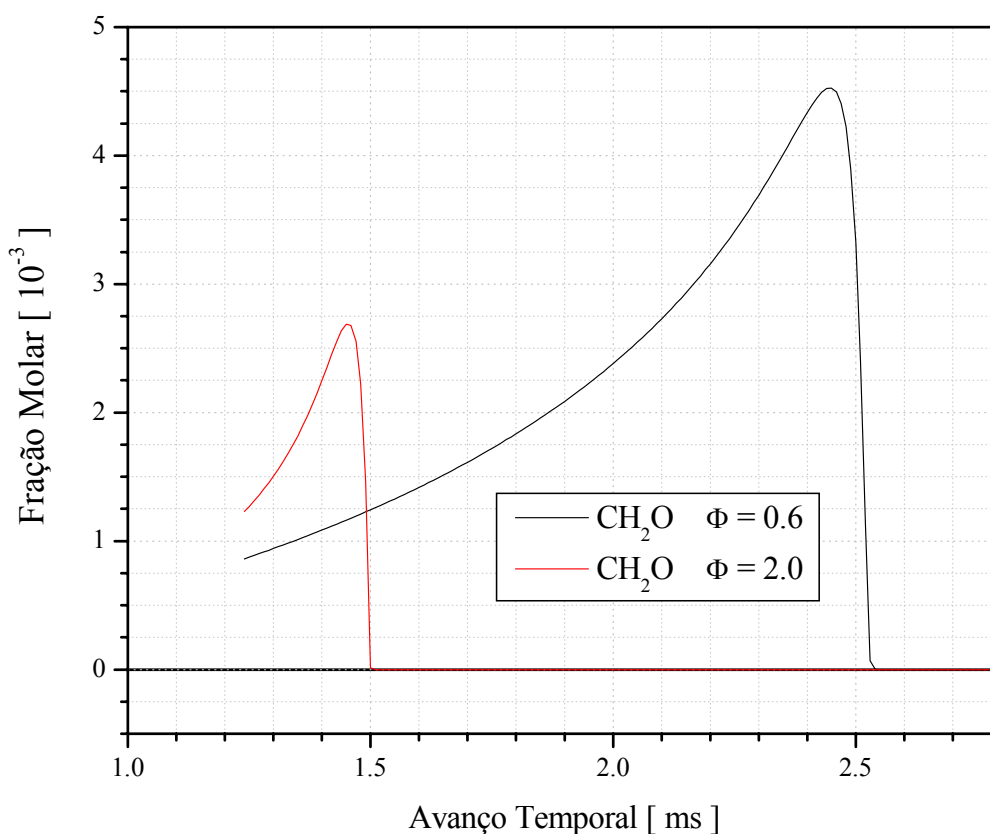


Figura 3.11 Comparação da fração molar de formaldeído no avanço temporal da reação para misturas ricas e pobres em ar.

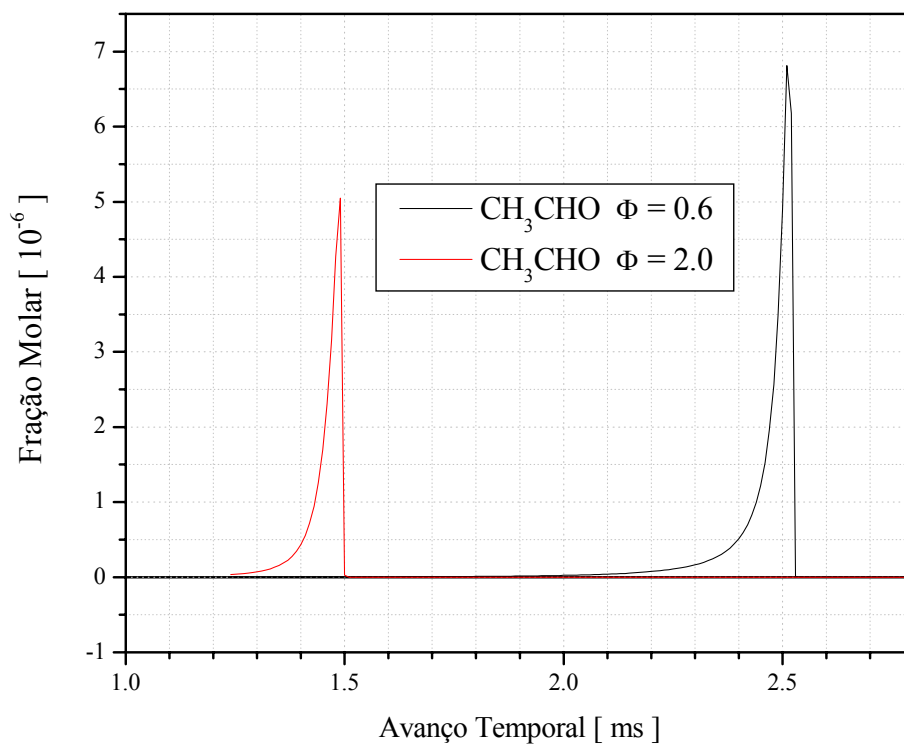


Figura 3.12 Comparação da acumulação de acetaldeído no avanço temporal da reação para misturas ricas e pobres em ar.

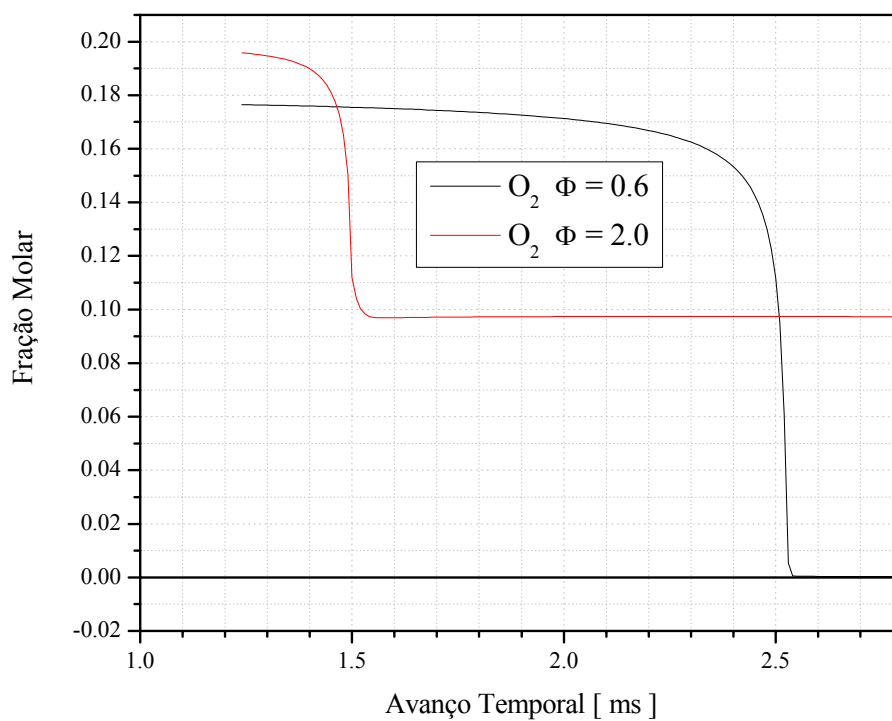


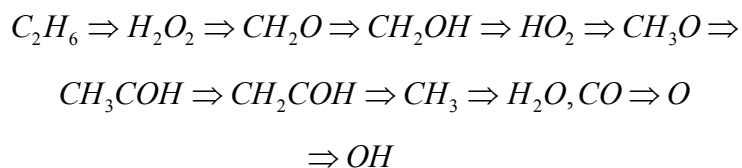
Figura 3.13 Comparação do decremento do oxigênio no avanço temporal para misturas pobres e ricas em ar.

Isto é correto, visto que, como descrito anteriormente, a ramificação da cadeia de reação se produz pela ação do oxigênio sobre o acetaldeído, ou aldeídos de maior peso molecular. A ramificação da cadeia aumenta até um máximo, paralelo à temperatura, para descer substancialmente a seguir. O posterior aumento da temperatura favorece a reação oxigênio – acetaldeído, que compete com as que se produzem na cadeia, até um nível térmico no qual, as reações produzidas na cadeia tornam-se predominantes e, a reação oxigênio – acetaldeído se interrompe. A **Figura 3.13** mostra um menor tempo de vida para o oxigênio para Φ maior.

3.7.3.2 Seqüência de Formação/Destruição de Espécies Químicas para o Metano.

A **Figura 3.14** fornece um esquema geral do processo de ignição para o metano em condições pobres em ar ($\Phi = 0,6$). A escala vertical foi adimensionalizada em relação ao valor máximo para poder mostrar todos os componentes. Em princípio, a figura parece muito carregada, pois proporciona informação sobre quinze variáveis dependentes do tempo. Porém acredita-se que o número de variáveis apresentadas é o mínimo necessário para fornecer uma visão geral da combustão.

A primeira observação com relação à **Figura 3.14** é a verificação de um processo de reação em cadeia com a formação e destruição de espécies químicas de acordo com a seqüência:



Com certo grau de dificuldade pode se apreciar na **Figura 3.14** que praticamente o radical hidroxila é a última espécie a se formar, logo depois da destruição do acetaldeído e da destruição do radical hidroximetil (*hydroxymethyl radical*).

A Figura 3.15, contendo um número menor de espécies, detalha melhor o descrito acima.

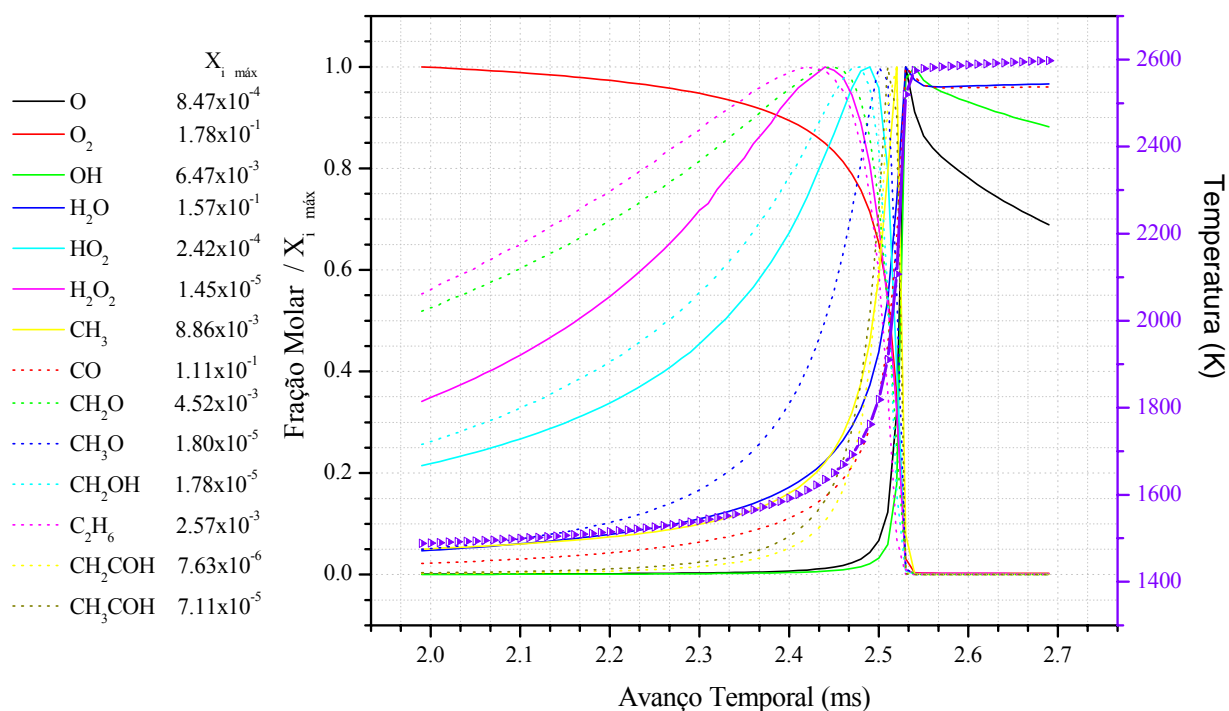


Figura 3.14 Evolução das frações molares de algumas espécies e da temperatura na ignição do metano para uma mistura rica em combustível ($\Phi = 0,6$).

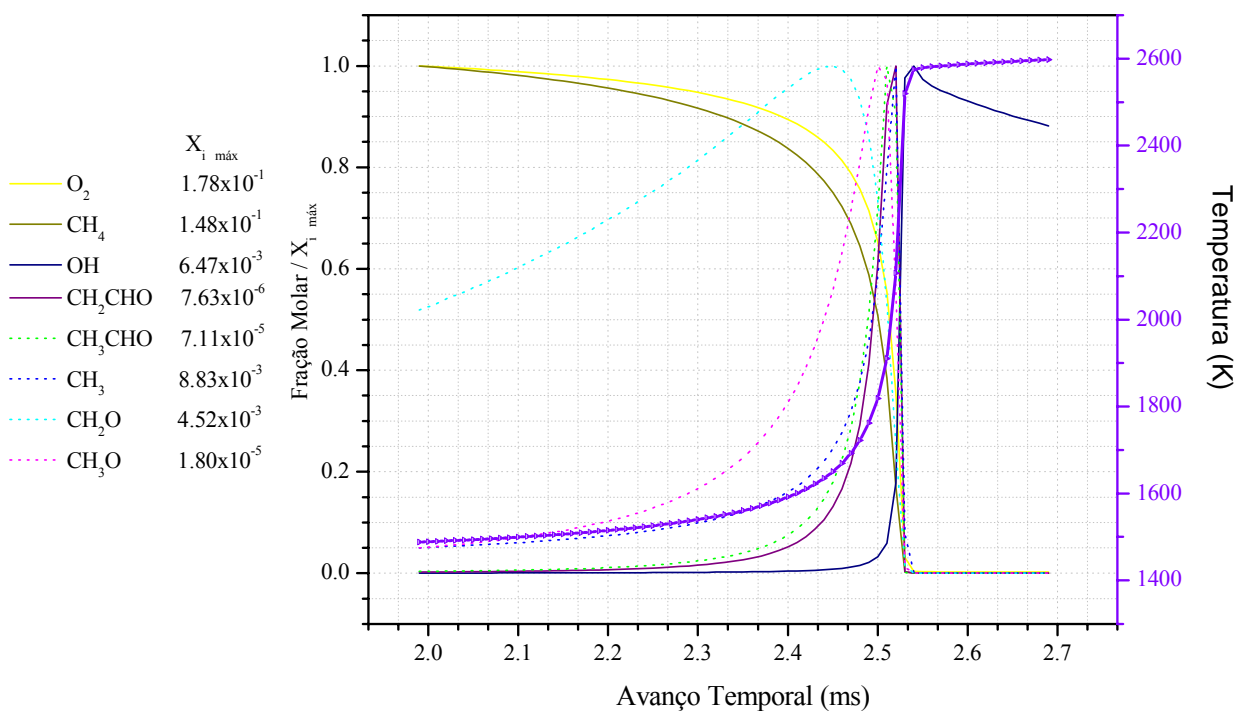
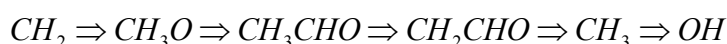


Figura 3.15 Evolução das frações molares de algumas espécies e da temperatura na ignição do metano para uma mistura rica em combustível ($\Phi = 0,6$) (mesmos valores da figura 3.14).

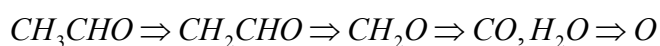
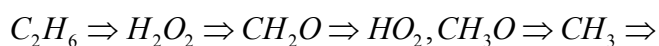
O primeiro aspecto a observar na Figura 3.15, é que a velocidade de reação do combustível (neste caso, mistura pobre em ar) é um pouco maior do que a velocidade de reação do comburente durante quase todo o processo. A figura também mostra que a taxa de formação do radical metila depende fortemente da taxa de destruição do metano. Pode se verificar também um mecanismo de reação em cadeia:



Neste mecanismo de reação em cadeia, pode-se perceber na figura a diferença de níveis térmicos nos quais são formados e destruídos cada uma das diferentes espécies. O nível térmico vai aumentando da esquerda para a direita, o que implica que, por exemplo, o radical metóxi precisa de um nível térmico inferior para ser formado e destruído quando comparado com o radical metil.

Também se pode afirmar que a formação do aldeído e do radical acetil depende da destruição do formaldeído e por último, pode se apreciar a forte dependência do nível térmico para a formação do radical hidroxila. Até o momento analisou-se apenas a evolução das espécies químicas para uma mistura reagente pobre em ar. A seguir o mesmo estudo é realizado para uma mistura pobre em combustível.

A **Figura 3.16** mostra a evolução de 14 espécies químicas para a ignição da mistura pobre em combustível ($\Phi = 2,0$). Da **Figura 3.16** verifica-se que a ignição de misturas ricas em ar, depende também de um mecanismo de reação em cadeia. O mecanismo em cadeia visualizado na **Figura 3.16** é o seguinte,



Verifica-se que de novo o etano é uma das primeiras espécies em se formar. Comparando esta sequência com a sequência de formação e destruição de espécies químicas para misturas ricas em ar, verifica-se também que as mesmas espécies químicas aparecem

inicialmente, indicando que teor do comburente não afeta a seqüência inicial do mecanismo de reação em cadeia.

Comparando-se com os resultados para misturas ricas em combustível verifica-se que, para misturas pobres em ar, a formação de dióxido de hidrogênio é retardada, a formação do radical hidroximetila é adiantada, e a formação do radical metila é retardada.

Estes diferentes avanços e retardos refletem-se na formação de radicais hidroxilas (que são as últimas espécies a se formar para ambos tipos de misturas), o que por sua vez afeta o período de indução para a ignição térmica da mistura.

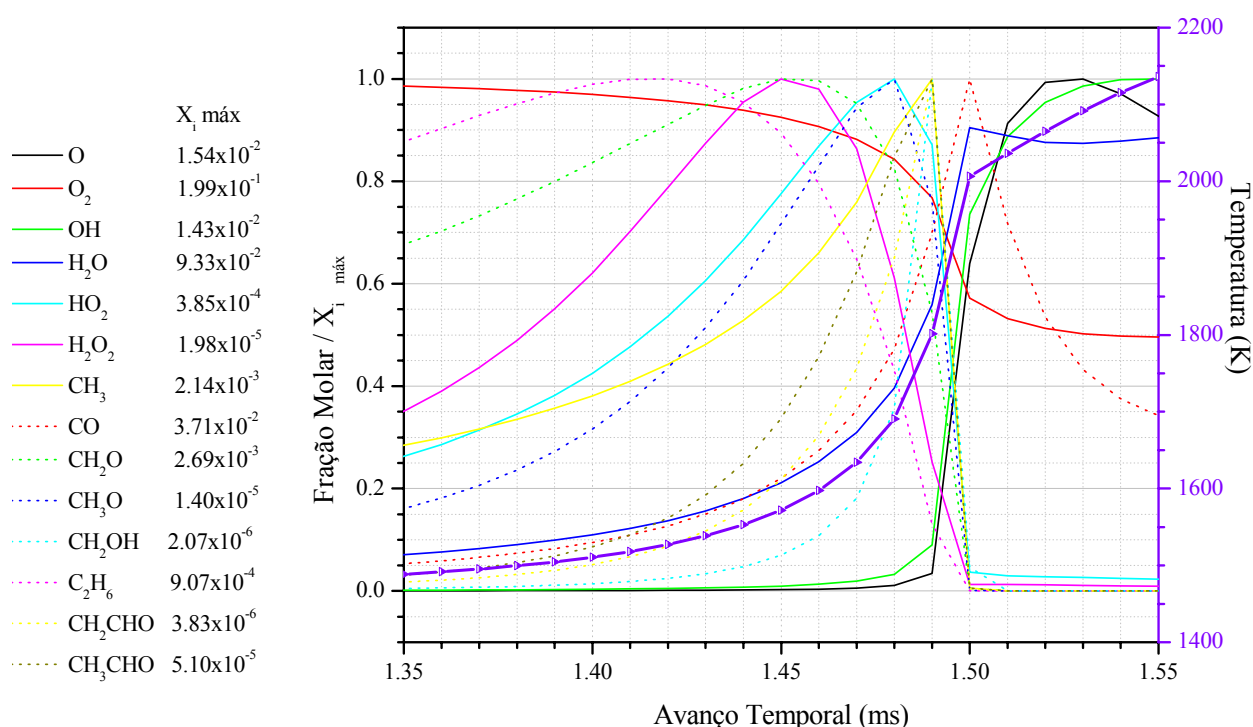


Figura 3.16 Evolução das frações molares de algumas espécies e da temperatura na ignição do metano para uma mistura pobre em combustível ($\Phi = 2,0$).

A **Figura 3.17** mostra os mesmos resultados da **Figura 3.16**, porém contendo um número menor de espécies químicas. Comparando a

Figura 3.15 e a **Figura 3.17**, verifica-se que a formação de radicais hidroxilas em misturas pobres em ar depende em grande parte da destruição de quatro espécies, radical metoxi, radical acetil, acetaldeído e o radical metila, enquanto que para misturas ricas em combustível, a formação de radicais hidroxilas depende primordialmente da destruição de três espécies, radical acetil, acetaldeído e o radical metila.

Uma possibilidade para este comportamento é que em misturas pobres em ar, o radical metoxi estaria ajudando à formação de oxigênios livres para que estes possam se unir aos hidrogênios livres formando radicais hidroxilas, por exemplo, segundo a reação:

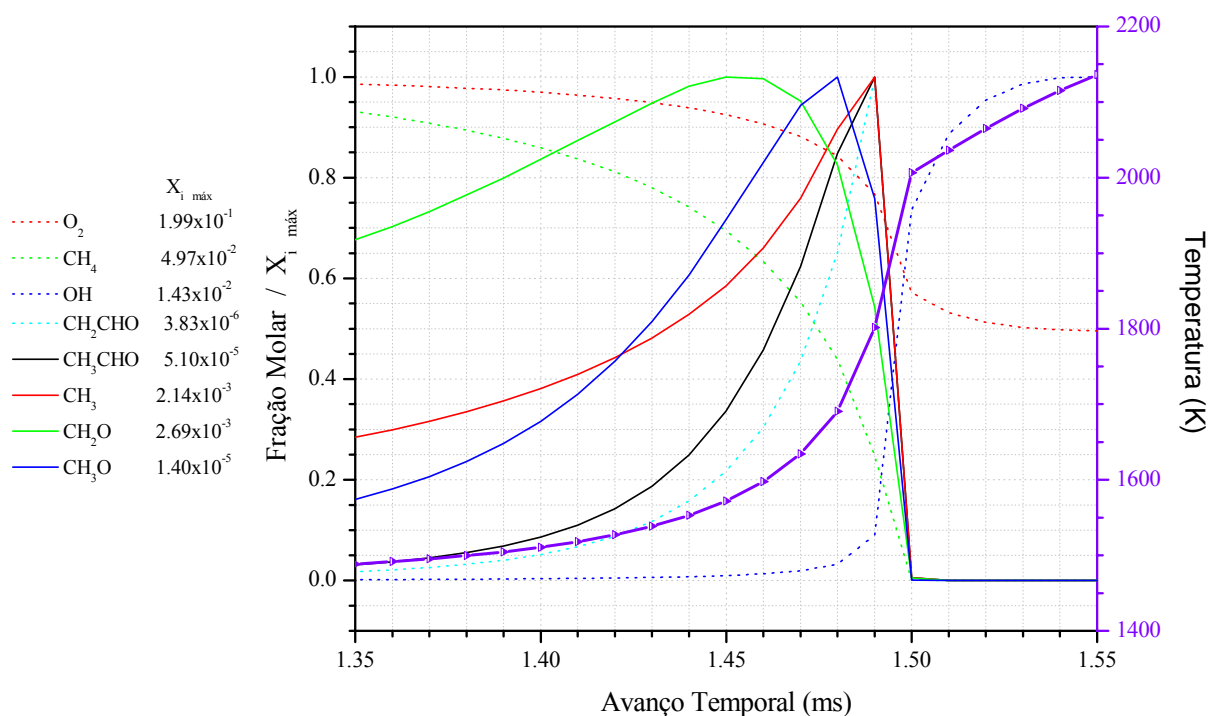


Figura 3.17 Evolução das frações molares de algumas espécies e da temperatura na ignição do metano para uma mistura pobre em combustível ($\Phi = 2,0$) (mesmos dados da figura 3.16).

Outra possibilidade seria que, na ausência de comburente, o radical metoxi estaria fornecendo diretamente os radicais hidroxilas segundo a reação:



A reação anterior [3-20], é contemplada pelo mecanismo de reação GRIMech 3.0. Neste mecanismo, a reação [3-20] corresponde ao número 66 do mecanismo cinético de reação. Outro aspecto é o fato de que o mecanismo de reação GRIMech 3.0 prediz que para misturas pobres em ar, a velocidade de reação do combustível, o metano, é superior à velocidade de reação do comburente. A **Figura 3.18** mostra este aspecto para misturas pobres em ar.

Porém, no caso de misturas ricas em ar, o mecanismo prevê velocidades de reação de combustível e comburente com um formato um pouco diferente. A **Figura 3.19** mostra este aspecto para misturas ricas em ar. Nota-se que para misturas ricas em ar, a velocidade de reação do comburente, durante quase todo o processo é maior que a velocidade de reação do combustível.

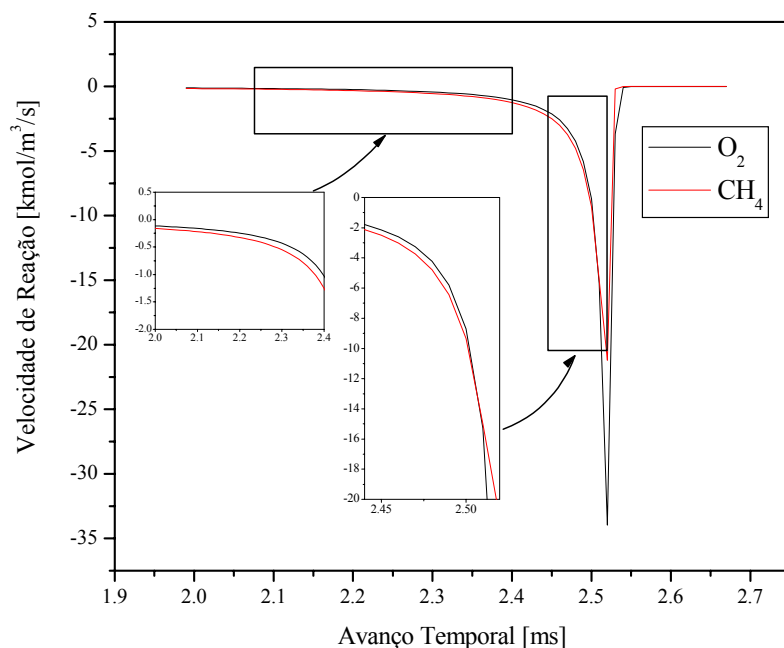


Figura 3.18 Comparação das taxas de reação do combustível e do comburente para uma razão de estequiometria de 0,6.

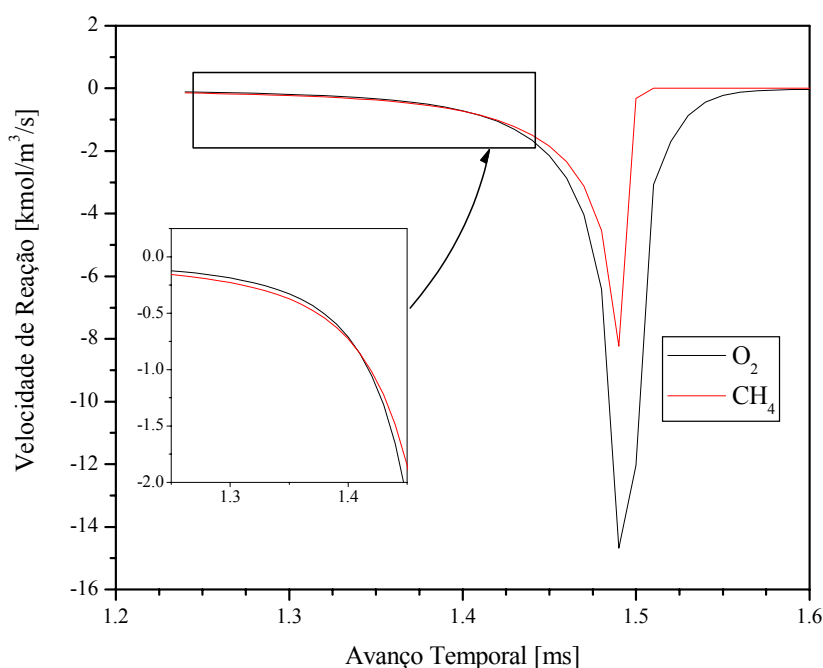


Figura 3.19 Comparação das taxas de reação do combustível e do comburente para uma razão de estequiometria de 2,0.

Provavelmente, as diferenças nos comportamentos das velocidades de reação entre misturas ricas e pobres em ar, seja uma consequência da diferença de concentrações de combustível e comburente para cada uma das razões de estequiometria.

3.7.4 Combustão do Acetileno.

O processo de combustão do acetileno difere um pouco dos outros combustíveis analisados neste trabalho. Combustíveis como o metano, propano e butano são alcanos, pertencem ao grupo dos hidrocarbonetos alifáticos saturados, caracterizados por ter ligações simples nos carbonos, do tipo $C-C$. O acetileno pertence ao grupo dos alquinos que são hidrocarbonetos alifáticos não saturados, os quais contem ligações triplas do tipo $C \equiv C$. Esta ligação tripla consta de uma ligação σ e duas ligações π e cabe lembrar que a ligação tripla resulta em maior reatividade em relação aos alcanos.

Um dos principais motivos para o estudo da cinética do acetileno, sem esquecer as aplicações industriais que este combustível tem, é o fato de ser um dos principais hidrocarbonetos subprodutos da combustão de outros hidrocarbonetos em misturas reagentes pobres em ar. Por exemplo, a **Figura 3.20** mostra as frações molares do acetileno como um produto de combustão do metano, sendo que a maior formação é observada em Φ menor.

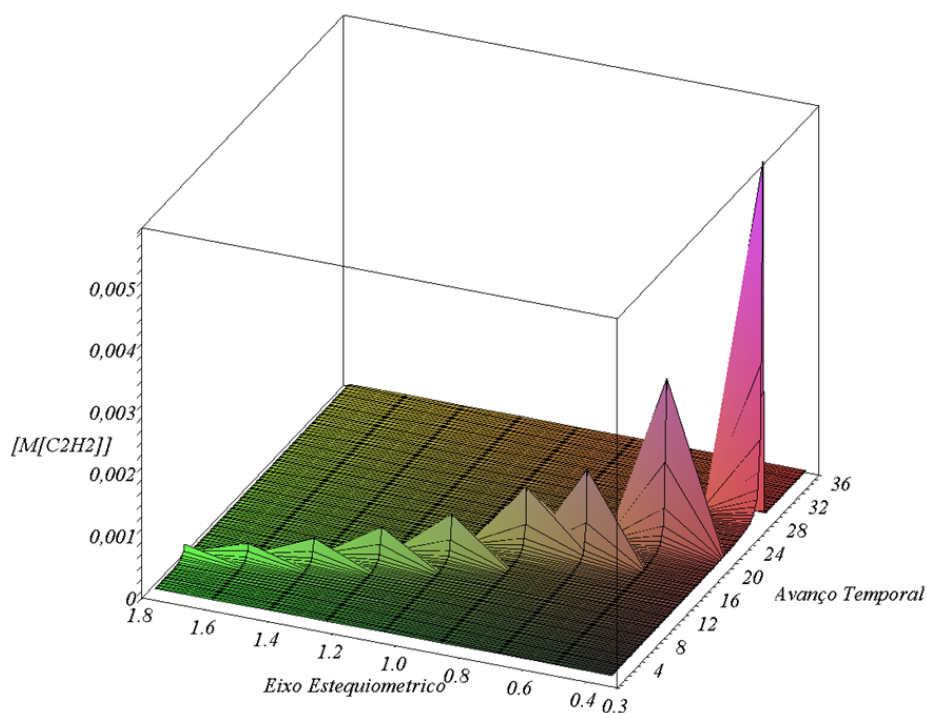


Figura 3.20 Frações molares que atinge o acetileno no processo de combustão do metano.

Como o acetileno é o mais representativo quantitativamente entre os hidrocarbonetos subprodutos de combustão da maioria dos hidrocarbonetos em condições pobres em ar, precisa-se incluir uma boa estrutura cinética que contemple o acetileno como participante do próprio processo de combustão geral do combustível que está sendo analisado. O acetileno é também o precursor da formação de fuligem em chamas ricas em combustível.

Vários investigadores têm realizado trabalhos em modelagem zero dimensional e unidimensional do processo de combustão do acetileno. Por exemplo, WANG (1999) desenvolveu um trabalho sobre reações de iniciação da oxidação do acetileno em tubos de choque, no qual fez um estudo da modelação cinética apoiado na mecânica quântica. A **Figura 3.21** mostra os caminhos de reação que segue o ataque do oxigênio molecular contra a ligação π do acetileno, e a figura **Figura 3.22** mostra o diagrama de energias de reação para a oxidação do acetileno, resultado do trabalho de WANG (1999).

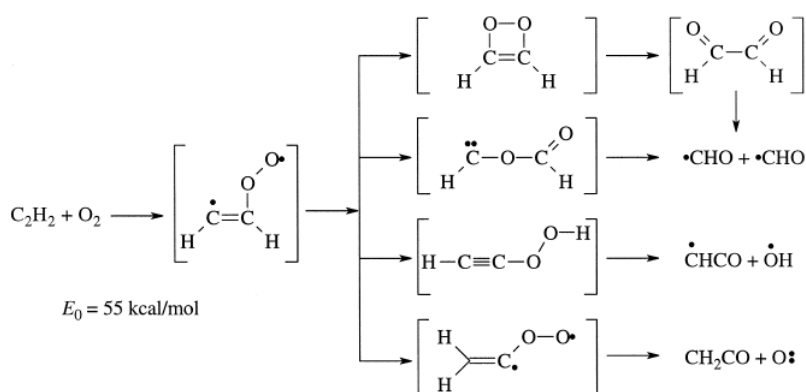


Figura 3.21 Caminhos de reação que segue o ataque do oxigênio molecular contra a ligação π do acetileno (WANG, 1999).

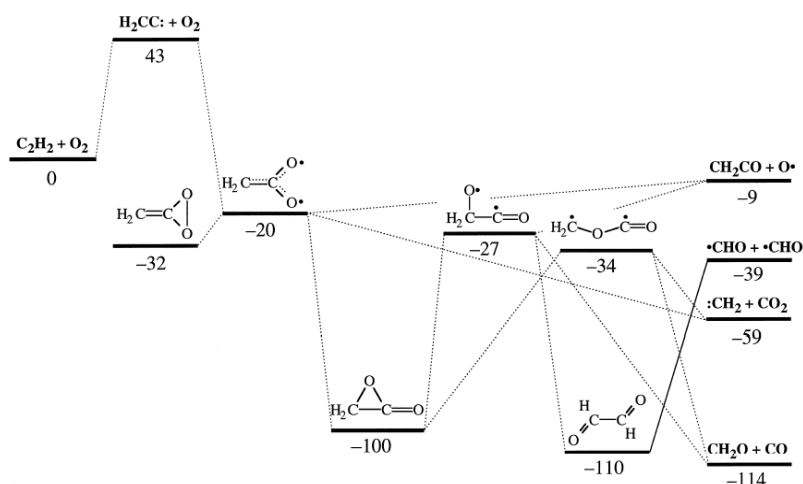


Figura 3.22 Diagrama de energias de reação para a oxidação do acetileno por oxigênio molecular via vinilideno como um intermediário (WANG, 1999).

O estudo de WANG (1999) enfoca com grande intensidade nas reações de isomerização do acetileno no processo de ignição, modelando-as e determinando os valores para as energias de ativação e constantes pré-exponenciais da equação de Arrhenius. WANG (1999) utilizou um mecanismo de reação bastante complexo, aquele descrito na seção 3.6.4. Este mecanismo é do porte do mecanismo GRIMech 3.0, mas infelizmente, não prevê a cinética de óxidos de nitrogênio.

No presente trabalho foram utilizados três mecanismos cinéticos de reação para as simulações zero dimensional da combustão do acetileno, os mecanismos descritos nos item 3.6.4, 3.6.5 e 3.6.6. Eles apresentam resultados um pouco diferentes nos perfis de temperatura e também no comportamento do período de indução para a ignição térmica da mistura. Estas diferenças podem ser resultado das diferentes aplicações para as quais foram desenvolvidos cada mecanismo.

3.7.4.1 Efeito da Razão Estequiométrica no Tempo de Indução para o Acetileno.

As cinéticas apresentadas por cada um dos mecanismos anteriormente citados divide as análises deste trabalho em duas partes: a primeira é o estudo da ignição do acetileno usando os dois primeiros mecanismos cinéticos citados (3.6.4 e 3.6.5), os mecanismos de LASKIN (1999) para acetileno com ar e WILLIAMS (2001) para acetileno com oxigênio, os quais não possuem cinética para oxidação do nitrogênio, e a segunda é o estudo da ignição do acetileno empregando o mecanismo de KONNOV (2000), o qual fornece uma cinética geral incluindo a oxidação do nitrogênio.

3.7.4.1.1 Análise empregando os mecanismos cinéticos de LASKIN e WILLIAMS

Os dois mecanismos cinéticos descritos nas seções 3.6.4 e 3.6.5 têm a capacidade de prever qualitativamente o comportamento do período de indução na modelação da ignição do acetileno como sendo função da razão de estequiometria, mas apresentam diferenças marcantes nas evoluções da temperatura em função do tempo.

Na **Figura 3.23**, verifica-se a diferença nos perfis de temperaturas gerados pelo mecanismo de LASKIN para a combustão com ar e oxigênio puro.

Nota-se a presença de um pico de temperatura para a combustão com oxigênio puro. Este mecanismo tem a peculiaridade de apresentar o mesmo pico de temperatura em todas as

simulações. Por exemplo, a **Figura 3.24** mostra a evolução da temperatura para uma mistura acetileno-oxigênio com uma razão de estequiometria de $\Phi = 0,8$.

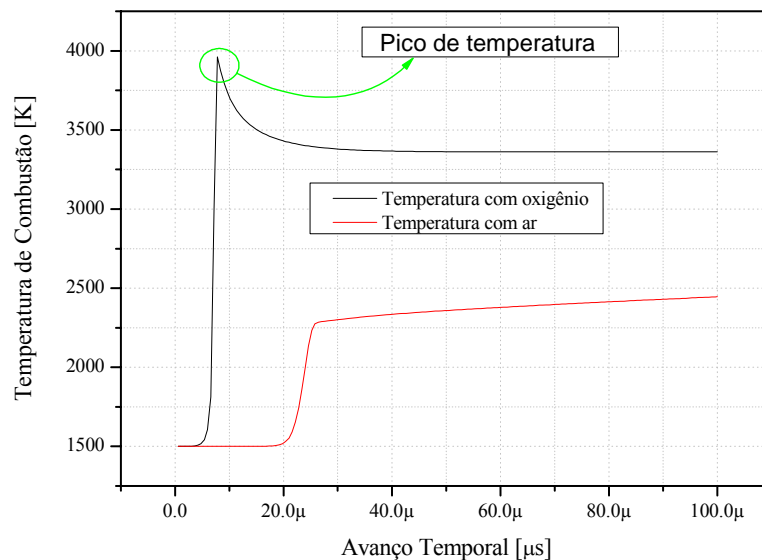


Figura 3.23 Comparação dos padrões de temperatura previstos pelo mecanismo cinético de LASKIN para a combustão do acetileno com ar e com oxigênio puro ($\Phi = 1,4$).

Este pico de temperatura previsto pelo mecanismo de LASKIN para a combustão com oxigênio puro descarta qualquer possibilidade de análise de sensibilidade contínua sobre todo o processo, pois tanto o código CANTERA como o CHEMKIN não processam os dados na presença de descontinuidade da função.

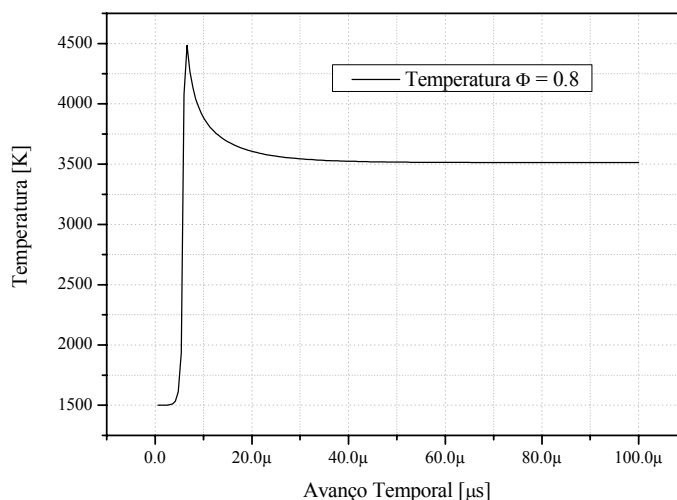


Figura 3.24 Evolução da temperatura no processo de ignição do acetileno segundo o mecanismo de LASKIN (1999), ($\Phi = 0,8$)

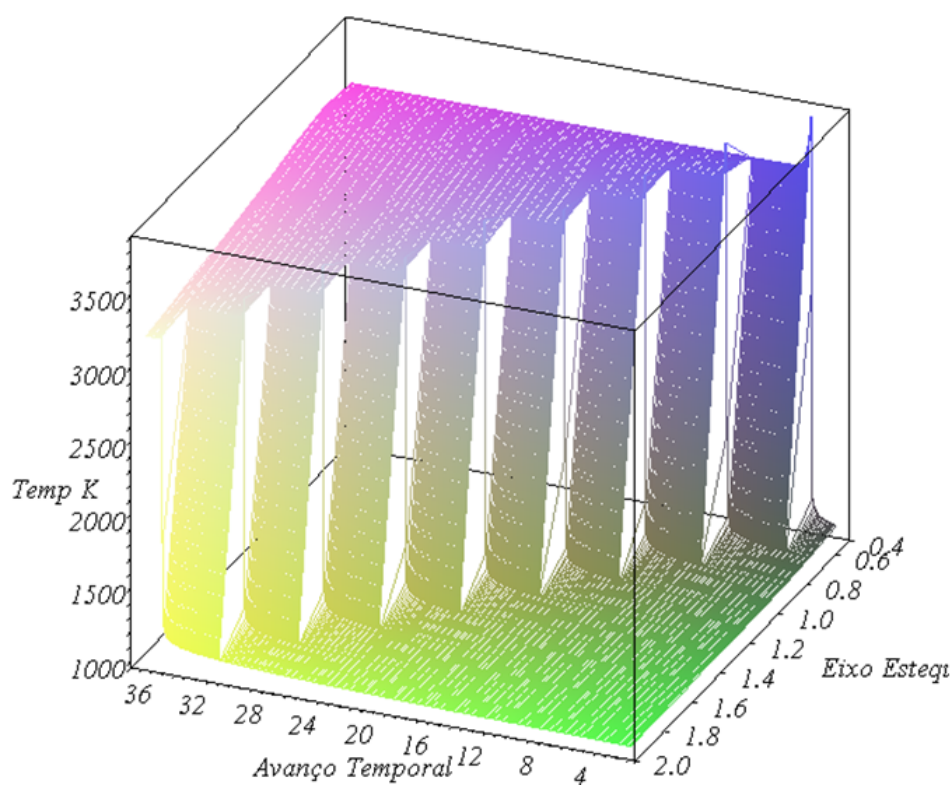


Figura 3.25 Evolução da temperatura em função do tempo e da razão de estequiometria na ignição do acetileno em combustão com oxigênio, utilizando o mecanismo de LASKIN.

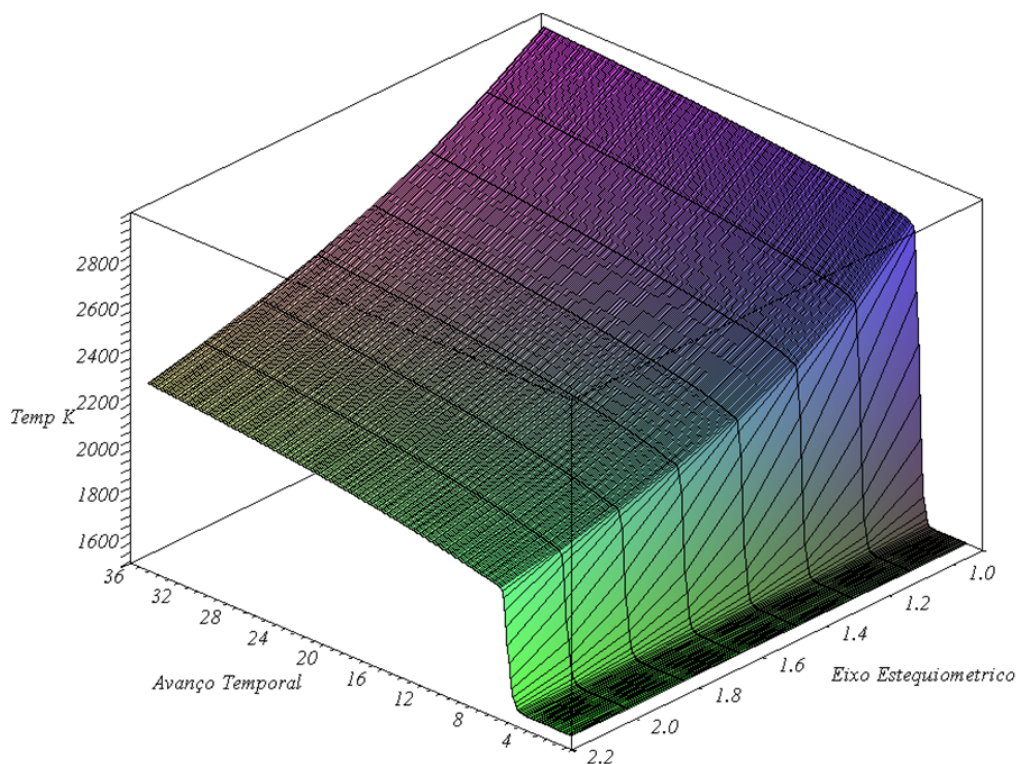


Figura 3.26 Evolução da temperatura em função do tempo e da razão de estequiometria na ignição do acetileno em combustão com oxigênio utilizando o mecanismo de WILLIAMS.

A **Figura 3.25** apresenta a variação do período de indução para a ignição do acetileno prevista com o mecanismo de LASKIN. A **Figura 3.26** a seguir mostra a variação do período de indução, desta vez, utilizando o mecanismo de WILLIAMS. Observa-se que a forte variação do período de indução previsto com o mecanismo de LASKIN quando comparado com as previsões do mecanismo de WILLIAMS.

Ainda, observa-se na **Figura 3.26** que o primeiro valor no eixo estequiométrico corresponde a uma razão de estequiometria de $\Phi = 0,8$ e esta implica no maior valor da temperatura de combustão.

Este aspecto não condiz com o observado para a maioria dos hidrocarbonetos alifáticos, sejam saturados ou não saturados, para os quais o maior valor da temperatura ocorre em razões de estequiometria próximas ao valor estequiométrico ($\Phi = 1,0$). No caso do acetileno, no estudo de equilíbrio químico feito na seção 2.4.4.2, o maior valor da temperatura de combustão nos produtos em equilíbrio está entre $0,8 < \Phi < 0,9$.

WILLIAMS (2001) cita que este mecanismo não é válido para Φ menor que 0,8. A **Figura 3.27** mostra que a temperatura final prevista é maior para razão de estequiometria 0,4 do que para 1,0, o que não satisfaz o equilíbrio químico.

A **Figura 3.28** apresenta a evolução das frações molares do radical hidroxila, e pode se apreciar uma única diferença com respeito ao comportamento da temperatura. Existe uma pequena oscilação a partir mais ou menos do ponto seis no eixo estequiométrico, o que corresponde a uma razão de estequiometria de $\Phi = 1,8$.

É importante salientar que o mecanismo apresentado por WILLIAMS (2001), sendo menor, possui aplicação mais simples em cálculos de períodos de indução em simulações zero dimensionais. WILLIAMS (2001) compara tempos de indução obtidos com o mecanismo proposto com dados de laboratório de vários autores, obtendo resultados concordantes.

Também, WILLIAMS (2001) compara resultados de frações molares obtidas com este mecanismo com as obtidas com o mecanismo de LASKIN, obtendo diferenças consideráveis nos valores de algumas espécies. Assim, existem limitações na aplicação do mecanismo de WILLIAMS na determinação da concentração de espécies químicas.

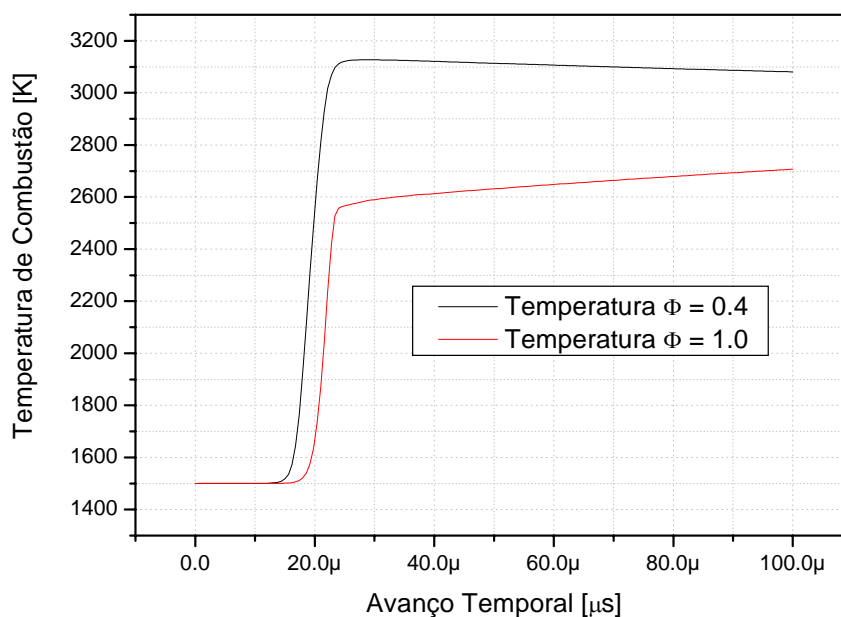


Figura 3.27 Perfis de temperatura para duas razões de estequiometria segundo o mecanismo cinético de WILLIAMS (2001).

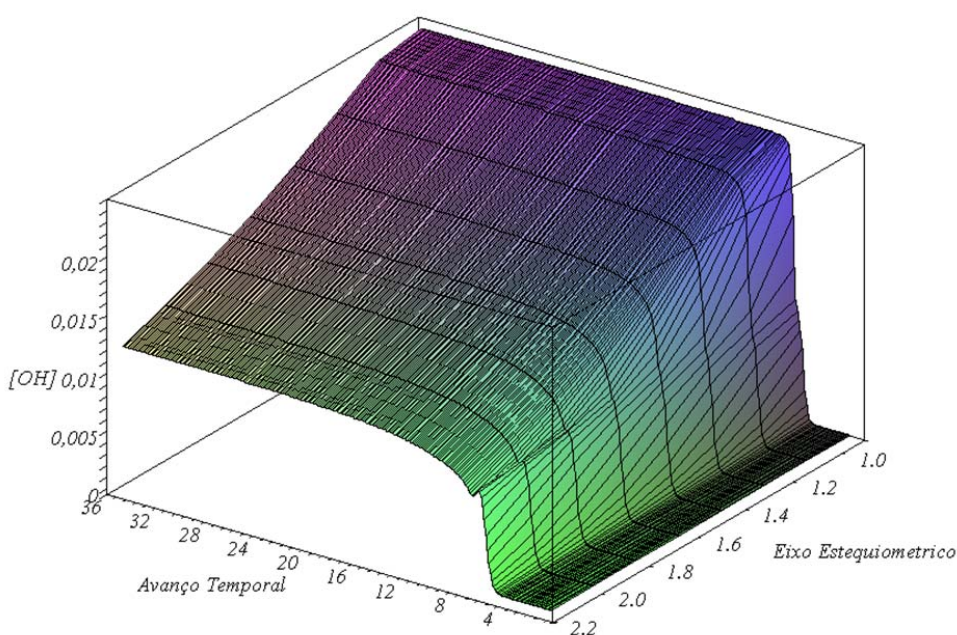


Figura 3.28 Evolução das frações molares do radical hidroxila como sendo função do avanço temporal e da razão de estequiometria via mecanismo de WILLIAMS (2001) para o processo de combustão do acetileno.

Outro aspecto importante do mecanismo proposto por WILLIAMS (2001) é o fato dele não atingir nunca o equilíbrio químico, limitando desta forma a comparação dos dados das frações molares obtidas do mecanismo com as frações molares obtidas no estudo de equilíbrio químico.

Vários testes foram feitos para tentar chegar a um “estado de equilíbrio térmico”, rastreando a evolução da curva de temperatura e modificando as escalas de tempo na discretização temporal, por exemplo, aumentando o passo do avanço temporal, e multiplicando o tempo total final da simulação por um fator de dois ou três vezes o inicial. A Figura 3.29 apresenta um destes testes, feito duplicando o tempo total da simulação e conservando o mesmo avanço temporal.

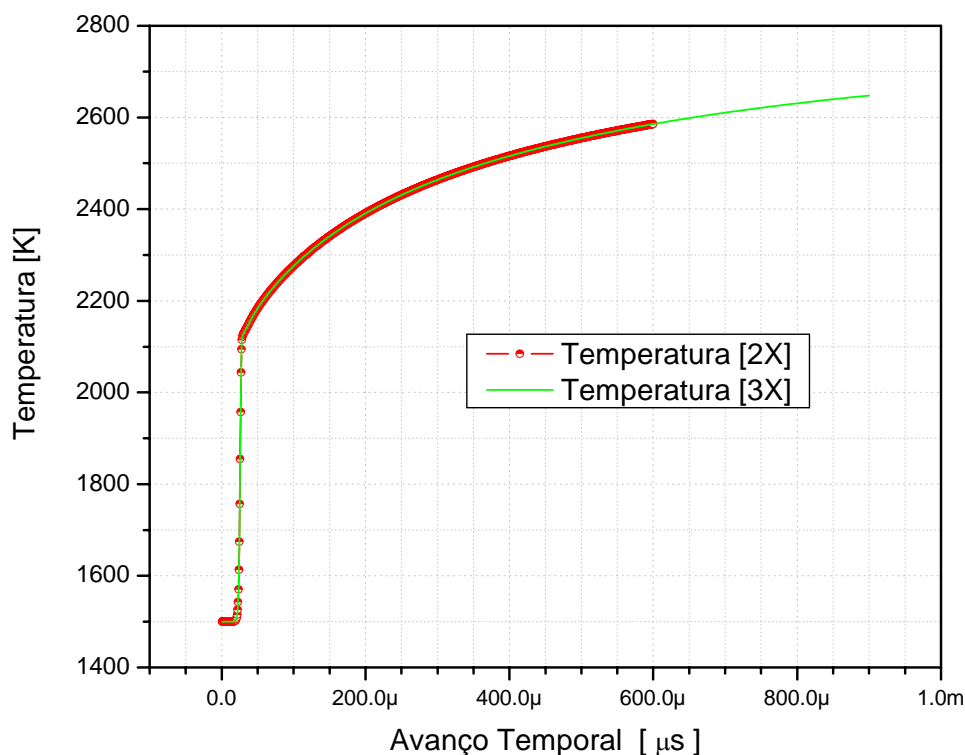


Figura 3.29 Evolução da temperatura com o dobro e o triplo no tempo total da simulação.

A **Figura 3.29** mostra o contínuo crescimento da temperatura na simulação do processo de combustão do acetileno para uma mistura rica em ar, $\Phi = 1,8$, com um tempo total de simulação equivalente ao dobro do empregado inicialmente (curva vermelha) e ao triplo do tempo empregado inicialmente (curva verde). A única forma para que o sistema atinja o equilíbrio térmico é aumentando dez vezes a escala de tempo no avanço temporal, e aumentando três vezes o tempo total de simulação inicial. Na **Figura 3.30**, feita para uma mistura rica em ar, $\Phi = 1,8$, se verifica que o equilíbrio é atingido em uma ordem de tempo muito dilatada.

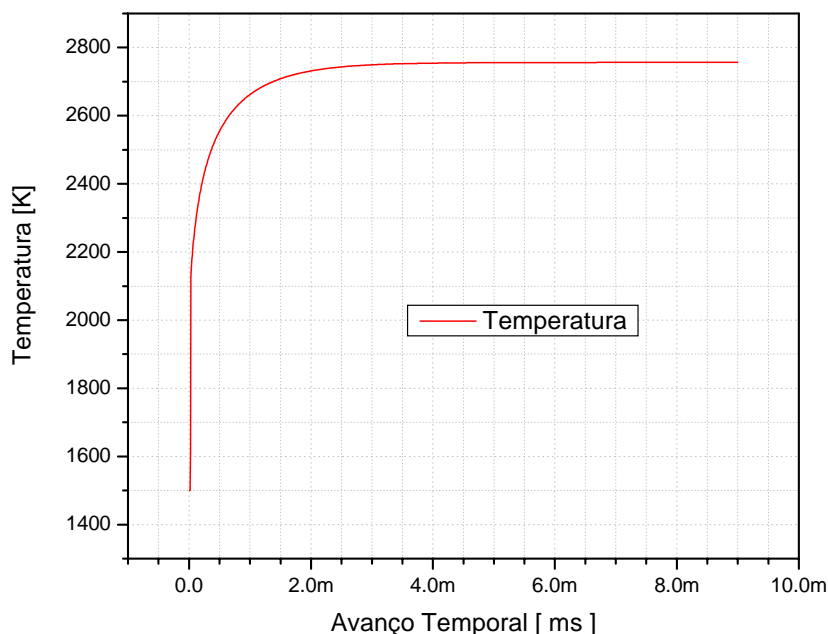


Figura 3.30 Evolução da temperatura com o avanço temporal sendo dez vezes o valor inicial.

Na **Figura 3.30** se pode dizer que o sistema atinge o equilíbrio térmico um pouco antes dos primeiros quatro milésimos de segundo, mas mesmo assim, com o sistema atingindo o equilíbrio químico, existem espécies químicas cujas frações molares não são iguais às obtidas da análise de equilíbrio químico feita no Capítulo 2 deste documento. Por exemplo, a fração molar de equilíbrio para o monóxido de carbono via o mecanismo de WILLIAMS (2001) resulta em oitenta vezes maior da prevista na análise de equilíbrio químico.

Contudo, aumentando num fator de dez a escala do avanço temporal, os resultados para o período de indução ficariam incertos, pois os resultados fornecidos pelo algoritmo numérico empregado pelo CANTERA e o CHEMKIN dependem fortemente da discretização temporal do problema (em simulações zero - dimensionais). Em outras palavras, uma menor escala de avanço temporal tem maiores oportunidades de fornecer resultados mais próximos à realidade.

3.7.4.1.2 Análise empregando o mecanismo cinético de KONNOV.

O mecanismo de KONNOV (2000), descrito na seção 3.6.6, apresenta um esquema cinético bastante robusto para processos de combustão de hidrocarbonetos alifáticos saturados e não saturados que contenham um, dois ou três carbonos na molécula.

O mecanismo de KONNOV (2000) também prevê o comportamento do período de indução para a ignição térmica do acetileno com oxigênio de forma semelhante ao previsto pelos mecanismos de WILLIAMS e LASKIN. A **Figura 3.31** mostra a distribuição de temperaturas obtidas com este mecanismo.

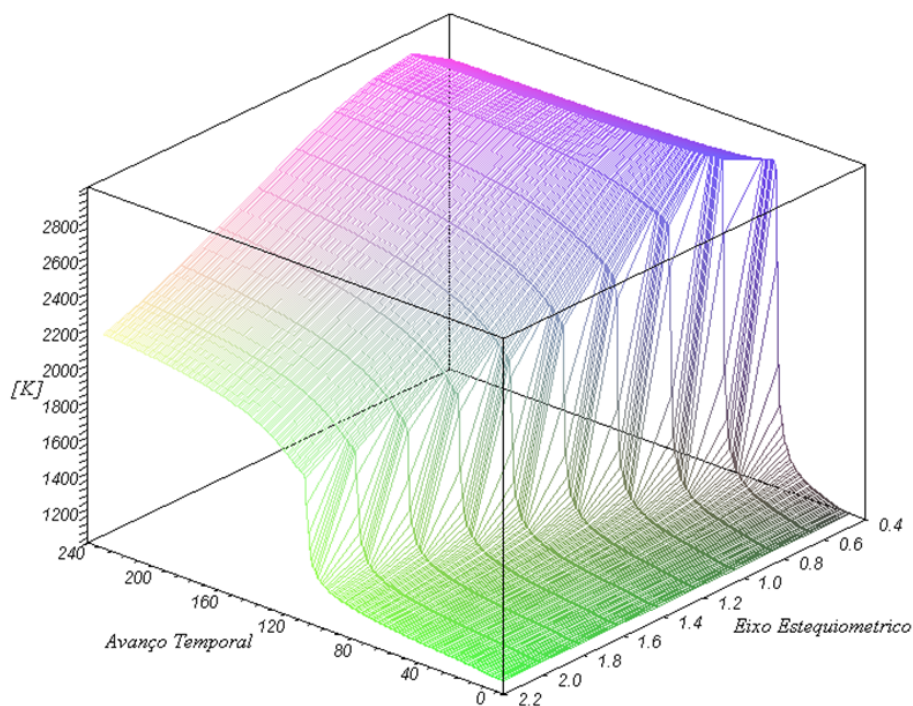


Figura 3.31 Evolução da temperatura como sendo função do avanço temporal e da razão de estequiometria para o processo de combustão segundo o mecanismo de KONNOV (2000).

Pode-se apreciar na figura que o mecanismo de KONNOV reproduz o maior valor de temperatura para um valor da razão estequiométrica perto de 0,8. Observando também a **Figura 3.31**, e comparando com a **Figura 3.25** e **Figura 3.26**, pode-se perceber que a variação do período de indução com a razão de estequiometria no avanço temporal, segundo o mecanismo de KONNOV, não é tão tênue como descrito pelo mecanismo proposto por WILLIAMS (2001), e também não é tão brusca como descrito pelo mecanismo de LASKIN (1999). Porém, o mecanismo de KONNOV prediz a mesma tendência do comportamento, ou seja, o período de indução para a ignição térmica do acetileno diminui conforme diminui a concentração de comburente na mistura.

A evolução das curvas de temperatura com o mecanismo de KONNOV, não apresentam configurações estranhas, e da mesma forma que nos outros combustíveis analisados neste trabalho, o radical hidroxila acompanha as curvas de temperatura como se mostra na **Figura 3.32**.

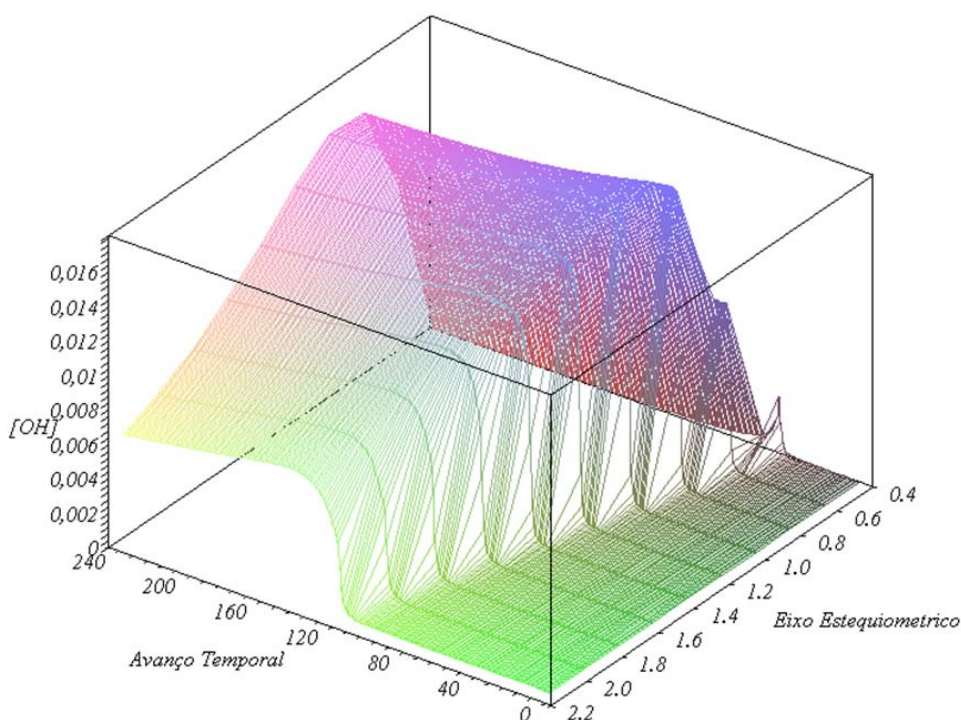


Figura 3.32 Formação de radical hidroxila no processo de combustão do acetileno segundo o mecanismo de KONNOV.

3.7.4.2 Sequência de Formação/Destruição de Espécies Químicas para o Acetileno.

O comportamento do período de indução para a ignição do acetileno é contrário quando comparado com o comportamento da mesma grandeza para o metano. Na seção 3.7.4.1 discutiu-se o comportamento do período de indução para a ignição em função da razão de estequiometria e do avanço da reação para o metano. Nesta seção, discutem-se estes aspectos para o acetileno.

3.7.4.2.1 Análise empregando os mecanismos cinéticos de LASKIN e WILLIAMS

Para o caso do acetileno, o estudo de WANG (1999) brevemente apresentado na seção 3.7.5.1, fornece que a ignição do acetileno começa com a isomerização do próprio combustível para vinilideno (*vinylidene*) ($H_2CC:$). Posteriormente a esta isomerização, o vinilideno reage com o oxigênio diatômico.

WILLIAMS (2001) destaca a influência de duas espécies químicas na ignição, o keteno (*ketene*) e a ketila (*ketyl*) quando atacados pelos radicais hidroxila e oxigênio

monoatômico respectivamente. WILLIAMS (2001) representa claramente estas interações de espécies químicas no mecanismo proposto.

Observa-se que as propriedades físico-químicas de várias espécies químicas envolvidas nos trabalhos de WANG (1999) e WILLIAMS (2001) são de difícil aquisição, pois não foram encontradas em bases de dados robustas, como por exemplo, a base de dados da *NIST Chemistry WebBook* e na base de dados *Cambridge ChemFinder*, referenciadas no Capítulo 7. Como exemplos de espécies não encontradas podem se citar o vinildeno e a ketila (*vinylidene* e *ketyl*), entre outras.

Mesmo assim, como observado anteriormente, o mecanismo proposto por WILLIAMS (2001), embora não tenha uma cinética robusta, pode auxiliar a análise do comportamento do período de indução para a ignição da mistura como função da razão de estequiometria.

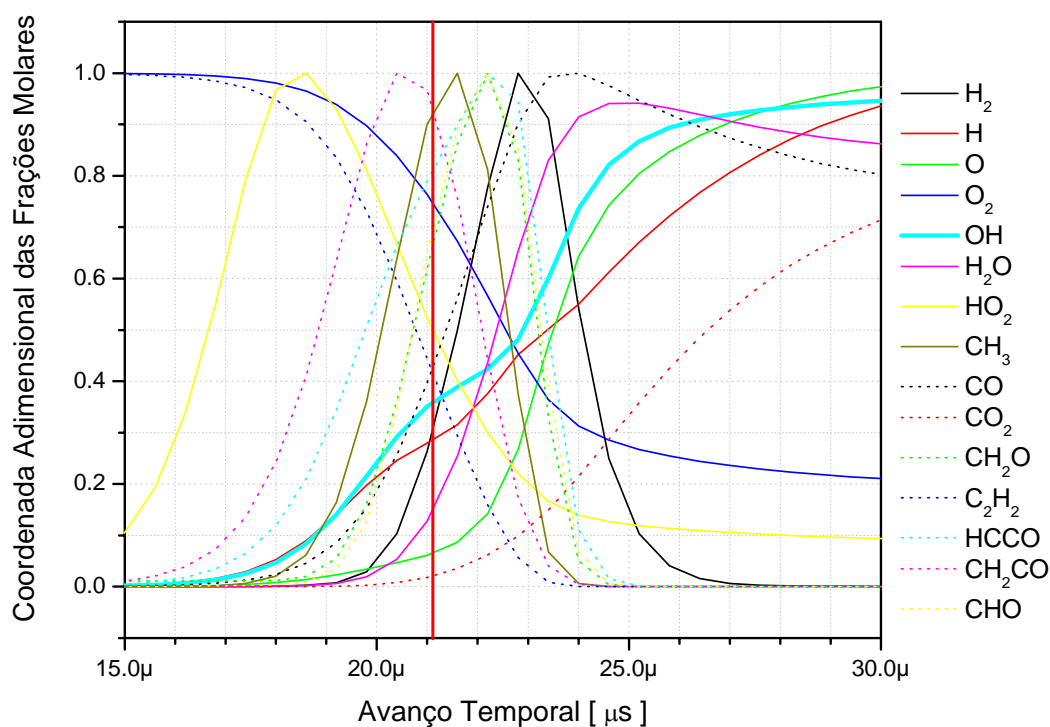
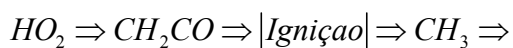


Figura 3.33 Evolução de algumas espécies no processo de ignição de uma mistura acetileno – ar em condições estequiométricas segundo o mecanismo de WILLIAMS.

Como o mecanismo reproduz tempos de ignição coerentes com dados experimentais, pode-se assumir uma certa coerência nas taxas de formação e destruição das diferentes espécies químicas no sistema, ou seja, o mecanismo estaria fornecendo boa informação sobre a sequência de formação e destruição de espécies químicas. A **Figura 3.33** esquematiza de forma geral o comportamento da formação e destruição das espécies químicas mais representativas do sistema acetileno – ar, empregando o mecanismo proposto por WILLIAMS

(2001). O gráfico foi feito adimensionalizando em relação ao valor máximo as frações molares das diferentes espécies.

A **Figura 3.33** representa a evolução das quinze principais espécies químicas e a linha vermelha vertical indica a posição no avanço temporal na qual acontece a ignição térmica da mistura seguindo o critério de máximo do coeficiente angular na curva da evolução da temperatura no tempo. Nesta figura, se pode apreciar a reação em cadeia de algumas espécies segundo o seguinte mecanismo:



Na **Figura 3.33** também pode se perceber o aumento contínuo na fração molar do radical hidroxila acompanhando o aumento na temperatura. Fazendo uma comparação de “acumulação” de radical hidroxila para a ignição da mistura entre o metano e o acetileno, a **Figura 3.33** indica que o acetileno precisa de uma acumulação superior deste radical para a ignição, quando comparada com a **Figura 3.34**.

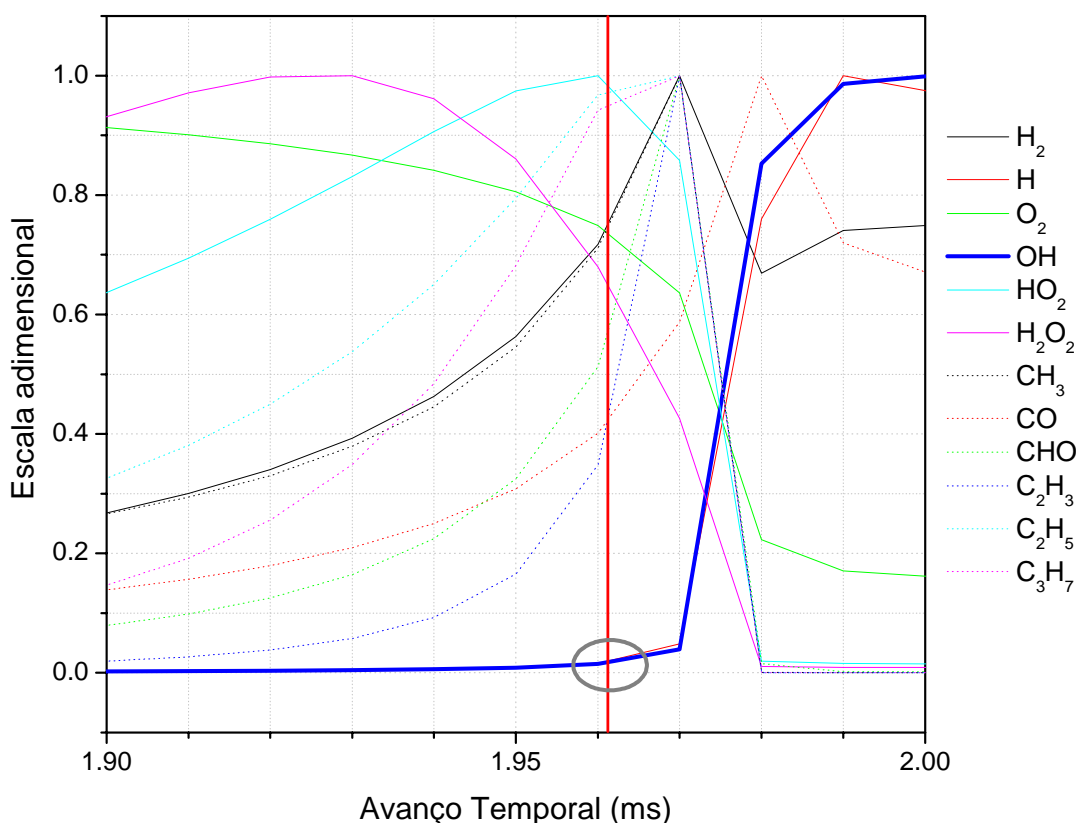
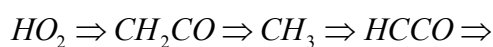


Figura 3.34 Evolução de algumas espécies químicas no processo de ignição do Metano em condições estequiométricas segundo o mecanismo GRIMEch 3.0.

Também pode-se verificar que o radical metila continua ainda se formando após a ignição em ambos sistemas. Na **Figura 3.35** pode-se distinguir com menor dificuldade o mecanismo de reação em cadeia deduzido da **Figura 3.33**. Nesta figura, a linha vermelha continua sendo o indicativo do momento da ignição. Para condições ricas em ar, $\Phi = 2,2$, foram encontradas algumas variações da formação e destruição de algumas espécies em relação ao momento da ignição.

A **Figura 3.36** mostra a evolução das frações molares adimensionalizadas das espécies mais representativas empregando o mesmo mecanismo, e pode-se perceber o seguinte mecanismo de reação em cadeia:



A **Figura 3.36** mostra em detalhe este mecanismo de reação em cadeia

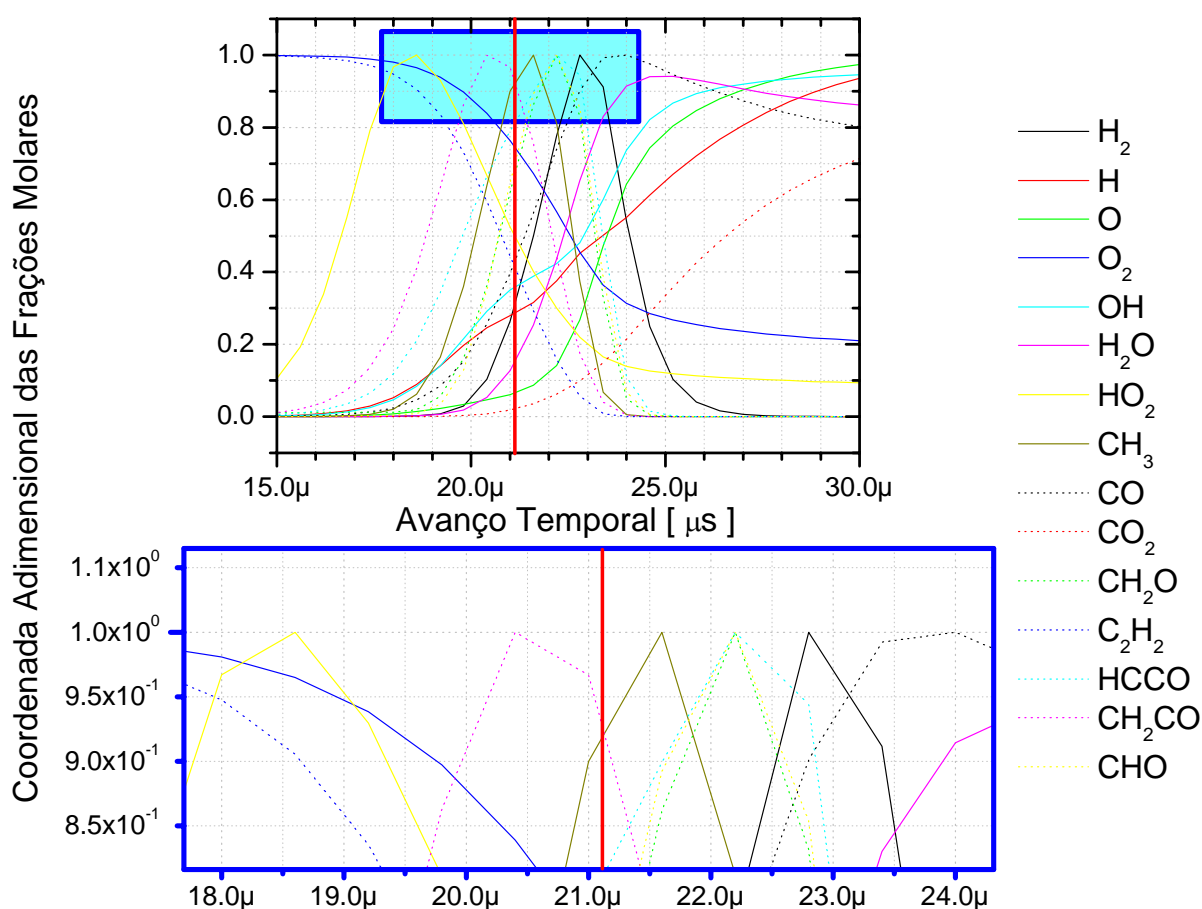


Figura 3.35 Detalhe do mecanismo de reação em cadeia.

Comparando os dois mecanismos de reação em cadeia discernidos visualmente da **Figura 3.32** e **Figura 3.34** se percebe que a formação e ulterior destruição do dióxido de hidrogênio e do keteno (*ketene*) é o passo inicial para a ignição do acetileno, mais para misturas ricas em ar, precisa-se ainda da formação e posterior destruição de mais quatro espécies químicas: o radical metila, a ketila (*ketyl*), o radical formil e o formaldeído. Desta forma, parece que para misturas ricas em ar precisa-se do aporte de radicais hidroxilas gerados na destruição do radical metila, da ketila (*ketyl*), do radical formil e do formaldeído.

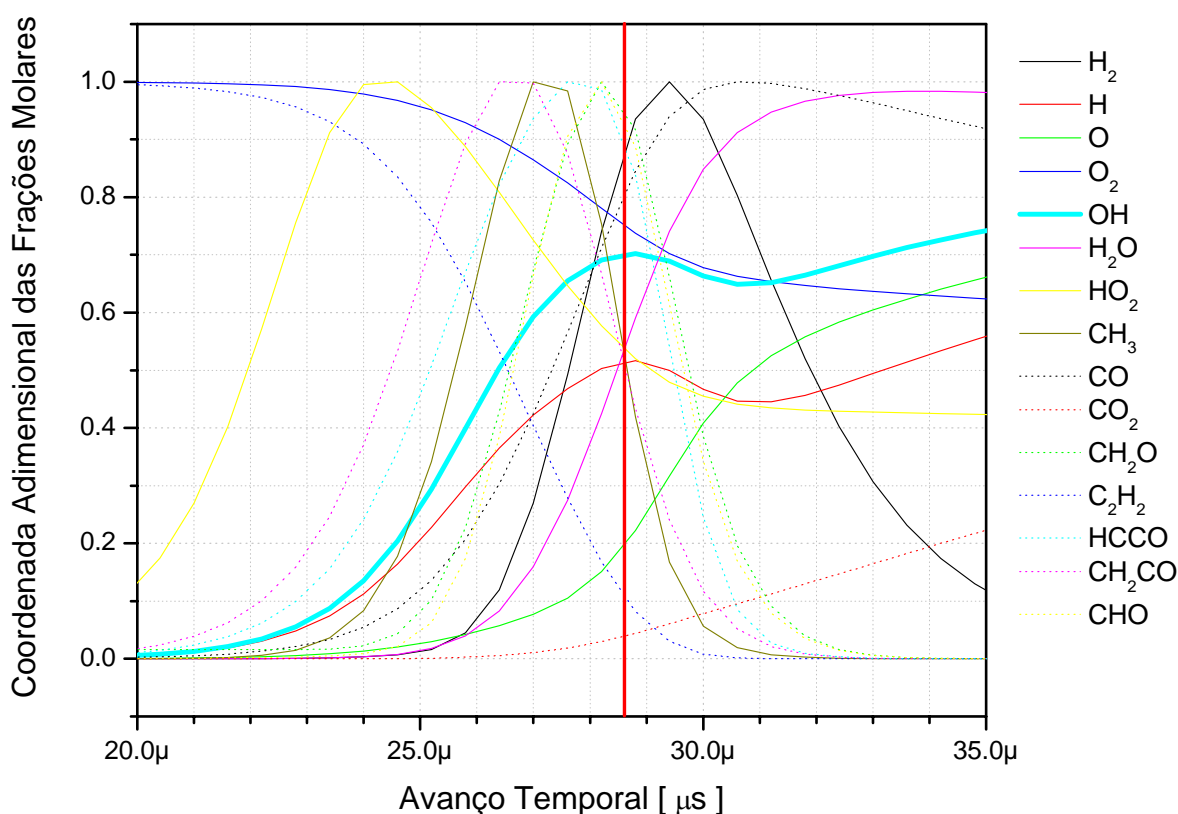
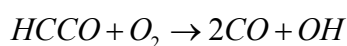
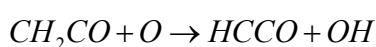


Figura 3.36 Evolução de espécies químicas na ignição do acetileno com uma razão de estequiometria de $\Phi = 2,2$.

Como consequência do anterior, poder-se-ia argüir que um excesso na concentração de oxigênio diatômico no sistema atrasaria a formação de radicais hidroxilas fornecidos nas reações elementares,



contidas no mecanismo proposto por WILLIAMS (2001).

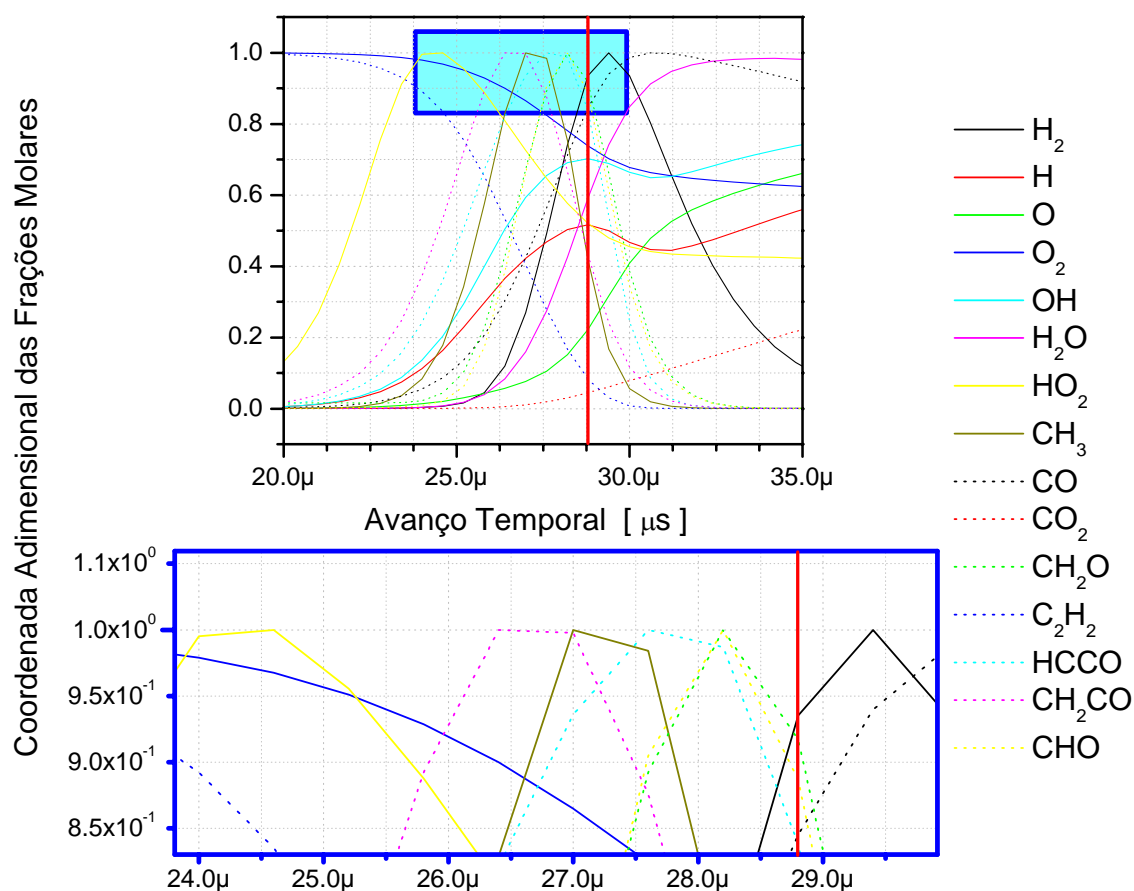


Figura 3.37 Detalhe do mecanismo de reação em cadeia para o sistema acetileno – ar com uma razão de estequiometria de $\Phi = 2,2$.

Da comparação da **Figura 3.33** com a **Figura 3.34**, também se verifica que em misturas ricas em ar, a percentagem da concentração de radical hidroxila no momento da ignição é maior quando comparadas com misturas próximos à estequiométrica. Observa-se que para $\Phi = 2,2$ no momento da ignição já existe aproximadamente 70 % do total de radical hidroxila produzido na combustão (**Figura 3.34**). No entanto para $\Phi = 1,0$ no momento da ignição existe aproximadamente 35 % do total produzido no processo de combustão (**Figura 3.33**).

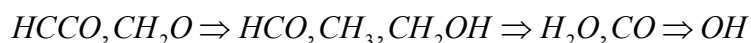
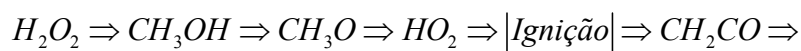
3.7.4.2.2 Análise empregando o mecanismo cinético de KONNOV.

O mecanismo de KONNOV (2000), embora seja um dos mecanismos cinéticos mais robustos para modelação de processos cinéticos de hidrocarbonetos de baixo peso molecular,

não possui diversas espécies contempladas nos mecanismos cinéticos de WILLIAMS e LASKIN.

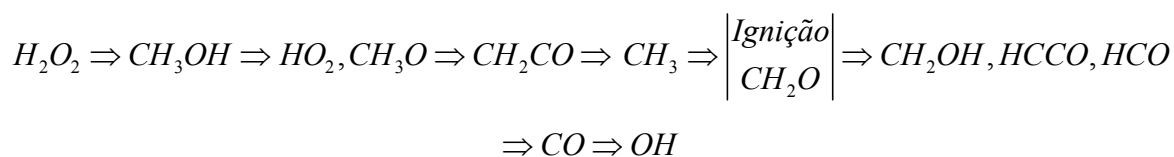
Das cento e vinte e sete espécies contempladas no mecanismo de KONNOV, foram escolhidas catorze espécies para fazer dois gráficos de evoluções de espécies químicas instantes antes e após da ignição térmica da mistura. O primeiro dos gráficos é feito para uma razão estequiométrica de $\Phi = 0,6$ e o segundo gráfico, com uma razão estequiométrica de $\Phi = 2,2$.

A **Figura 3.38** apresenta a evolução destas catorze espécies para uma razão estequiométrica de $\Phi = 0,6$. Nesta mesma figura pode-se apreciar o seguinte mecanismo de reação em cadeia:



Esta sequência prediz quais das catorze espécies continuam se formando ainda após a ignição e quais também se formam e começam a de destruir antes da ignição para o caso desta mistura rica em combustível.

A **Figura 3.39** mostra o mesmo processo, porém, para uma mistura rica em comburente, e pode se perceber o seguinte mecanismo de reação em cadeia,



o qual, como no caso anterior, mostra quais espécies estão se formando e destruindo antes e após a ignição térmica da mistura.

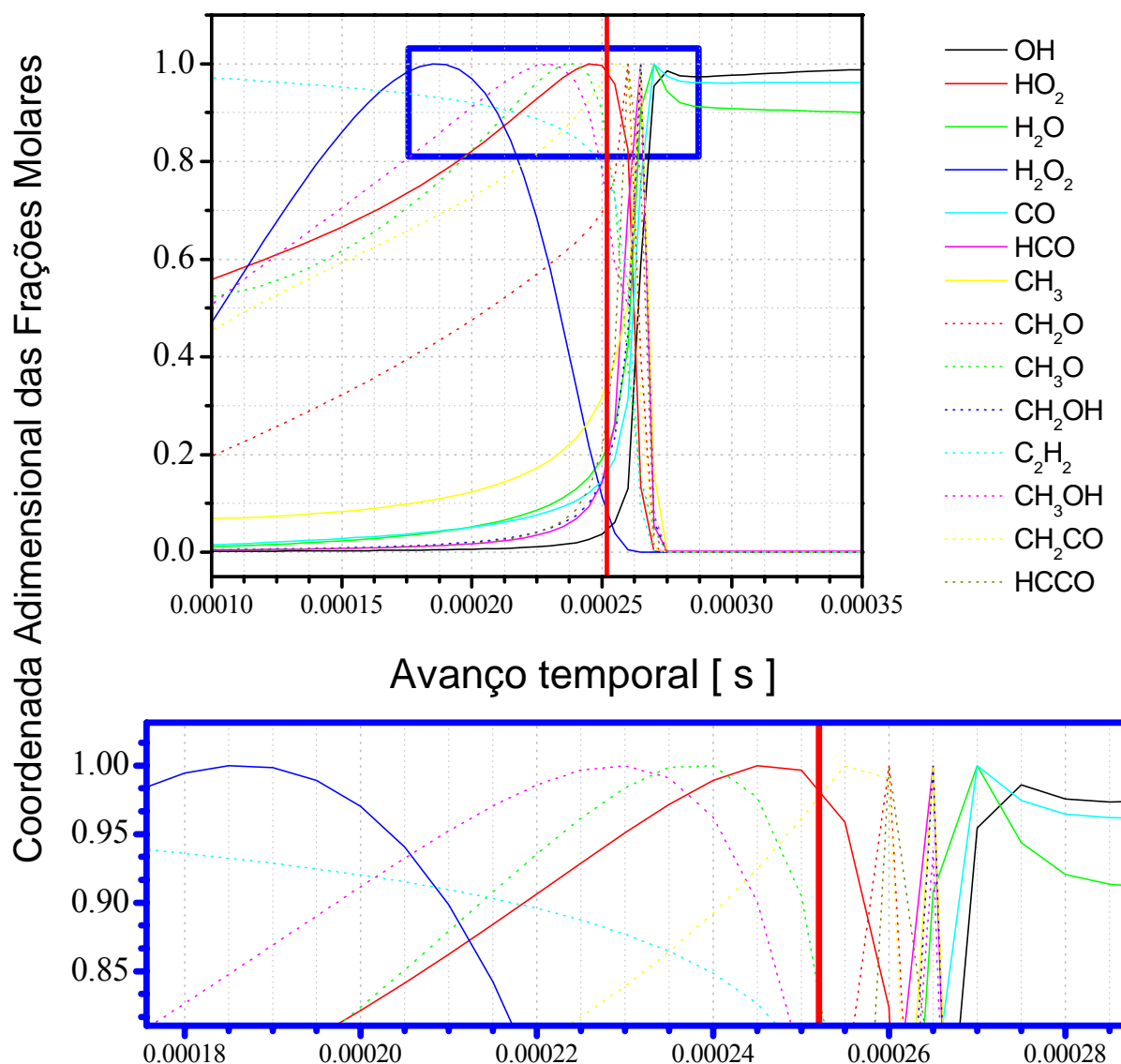


Figura 3.38 Evolução de algumas espécies químicas no processo de ignição do acetileno, segundo o mecanismo de KONNOV, com detalhe do mecanismo de reação em cadeia, para uma mistura acetileno-ar com $\Phi = 0,6$.

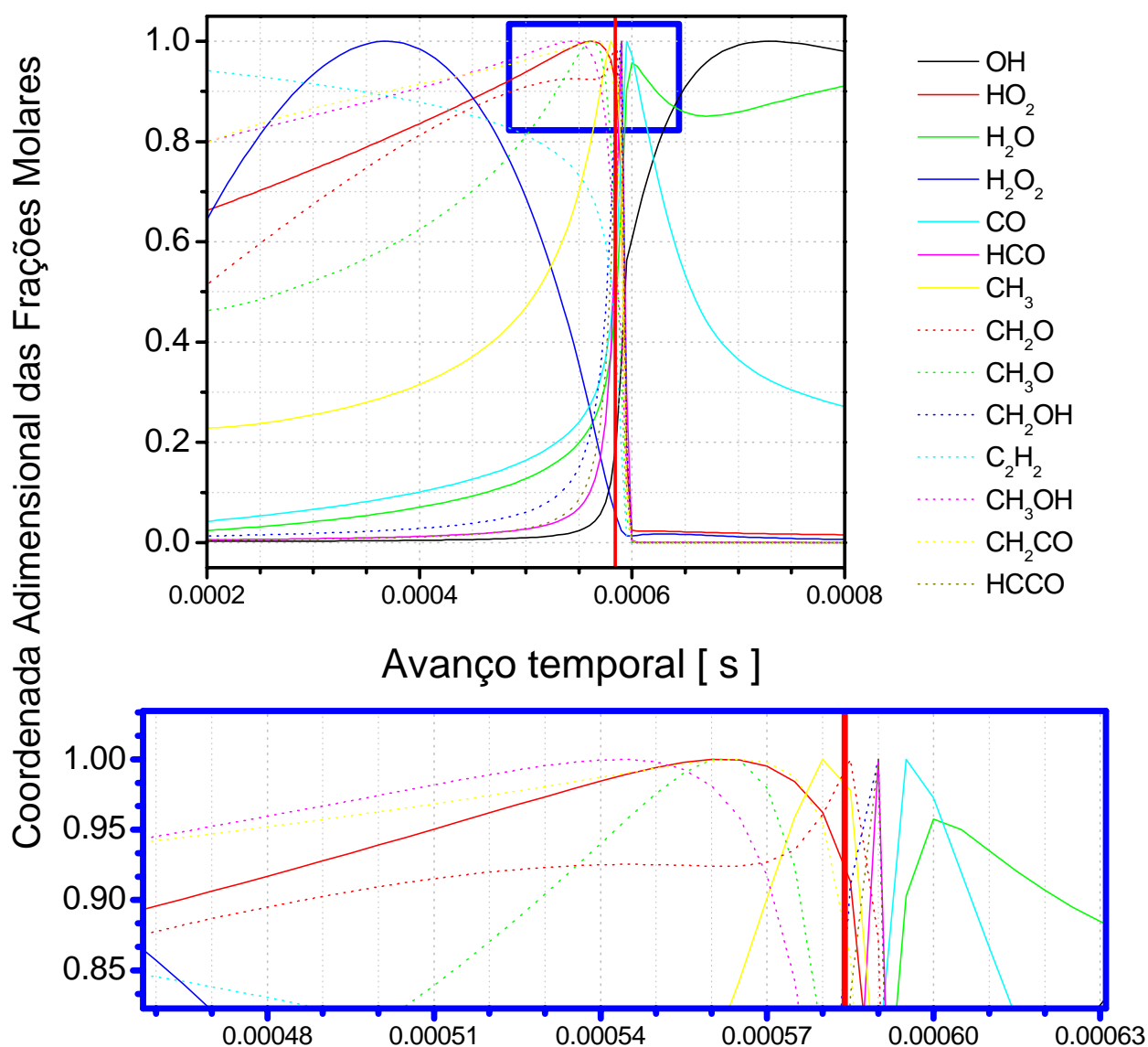


Figura 3.39 Evolução da algumas espécies químicas no processo de ignição do acetileno, segundo o mecanismo de KONNOV, com detalhe do mecanismo de reação em cadeia, para uma mistura acetileno-ar com $\Phi = 2,2$.

Comparando os dois mecanismos de reação em cadeia, verifica-se que a formação e/ou posterior destruição de algumas espécies está adiantada ou atrasada com respeito à ignição térmica da mistura. Por exemplo, o radical metila na mistura rica em comburente tem a sua destruição adiantada com respeito à ignição, ou seja, não tem mais formação deste radical após a ignição. A mesma coisa acontece com o *ketene*, que possui sua destruição adiantada em relação à ignição.

Uma observação curiosa é que também o formaldeído tem a sua destruição adiantada para as condições ricas em oxigênio, com relação à ignição na mistura rica em ar. Porém, não produz o mesmo efeito de redução do período de indução como no metano. A **Figura 3.40** mostra detalhadamente o descrito acima sobre o formaldeído.

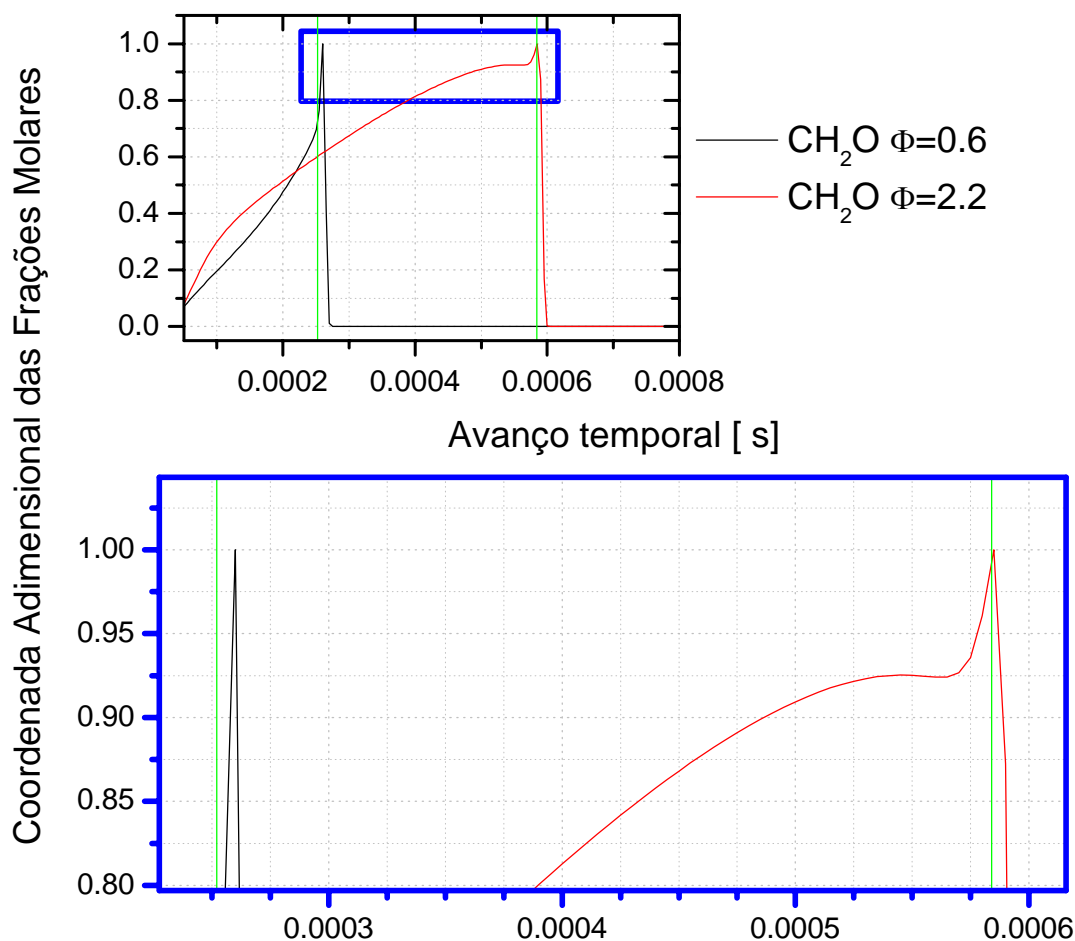


Figura 3.40 Evolução de formaldeído com para dois valores da razão estequiométrica no processo de ignição do acetileno.

Talvez se possa intuir que o efeito da facilidade de oxidação dos formaldeídos não tem um efeito forte para o período de indução na oxidação de hidrocarbonetos alifáticos não saturados. O anterior seria uma possível explicação do comportamento contrário do período de ignição térmica do acetileno quando comparado com o metano.

Três gráficos principais resumem a análise da formação de óxidos de nitrogênio no processo de combustão do acetileno. Estes três gráficos mostram os níveis atingidos por três espécies principais na oxidação do nitrogênio.

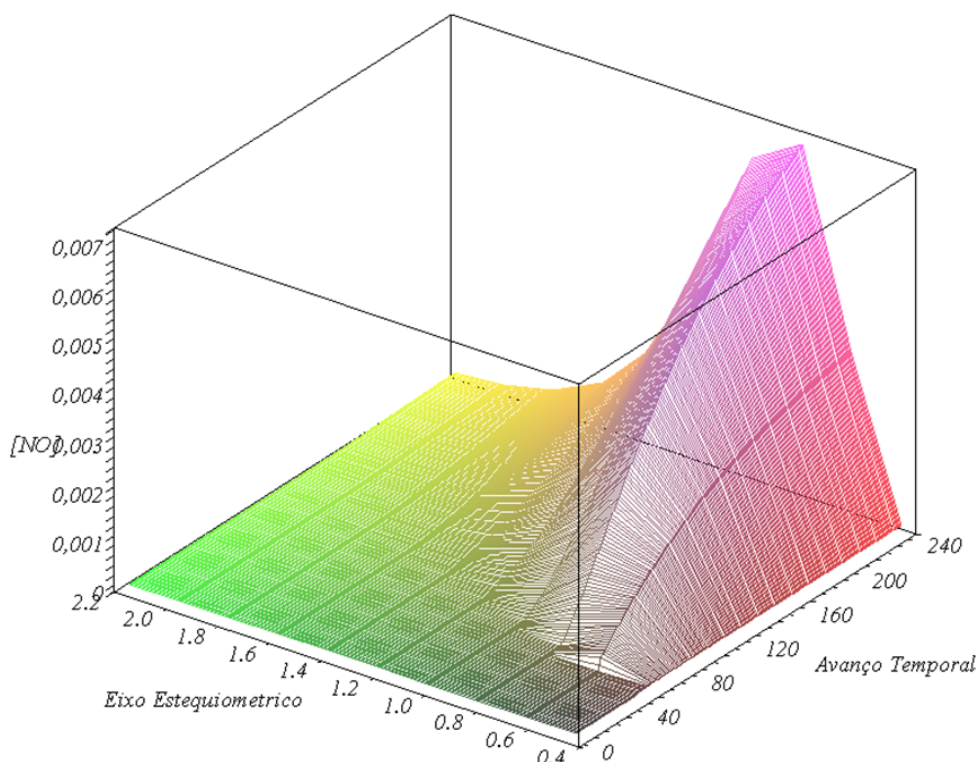


Figura 3.41 Formação de óxido nitroso na combustão do acetileno como função da razão estequiométrica e do avanço temporal utilizando o mecanismo de KONNOV.

Note-se que na **Figura 3.41** a maior formação de óxido nitroso é dada para a razão de estequiometria de $\Phi = 0,8$ o que confere com o máximo observado para a temperatura.

Basicamente a formação de dióxido de nitrogênio tem o mesmo comportamento quando comparada com a formação de óxido nitroso, mais para o caso do dióxido de nitrogênio a maior formação se produz para a razão estequiométrica do sistema.

A **Figura 3.43** apresenta a formação de trióxido de nitrogênio no sistema acetileno-ar. Dos gráficos; **Figura 3.41**, **Figura 3.42** e **Figura 3.43** pode-se perceber também que mesmo para hidrocarbonetos alifáticos não saturados, a cinética de oxidação do nitrogênio desenvolve-se após a ignição, pelo fato de que precisa de altas temperaturas para se desenvolver (de acordo com o mecanismo térmico de formação de NO_x) e possui velocidade de reação menor.

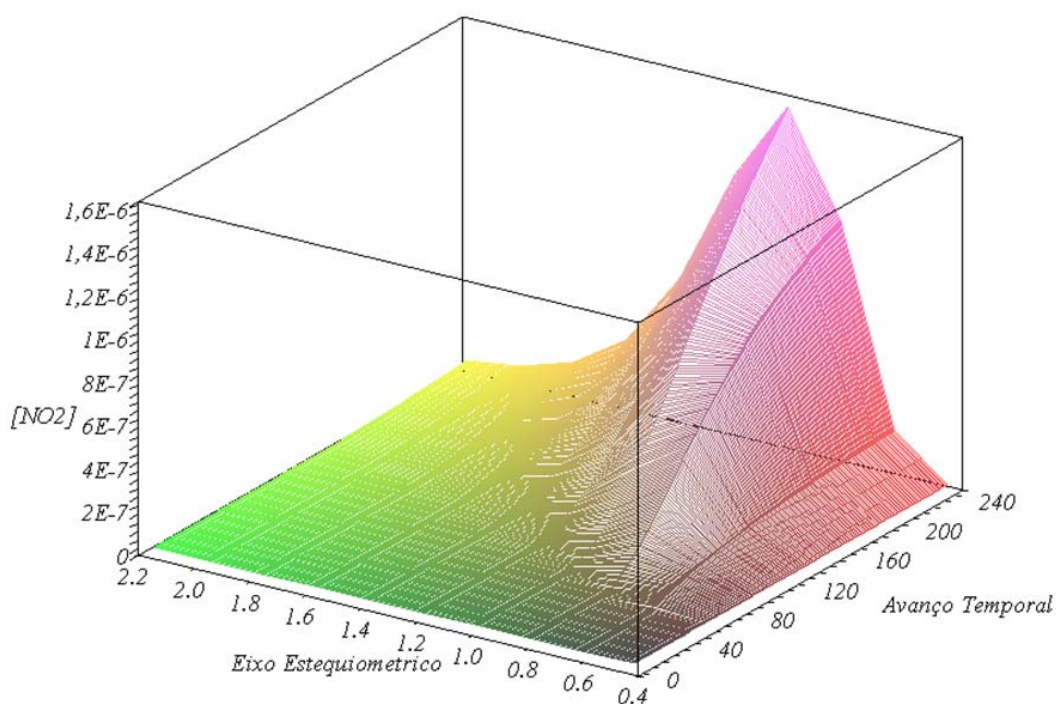


Figura 3.42 Formação de Dióxido de Nitrogênio na combustão do acetileno como função da razão estequiométrica e do avanço temporal previsto com o mecanismo de KONNOV.

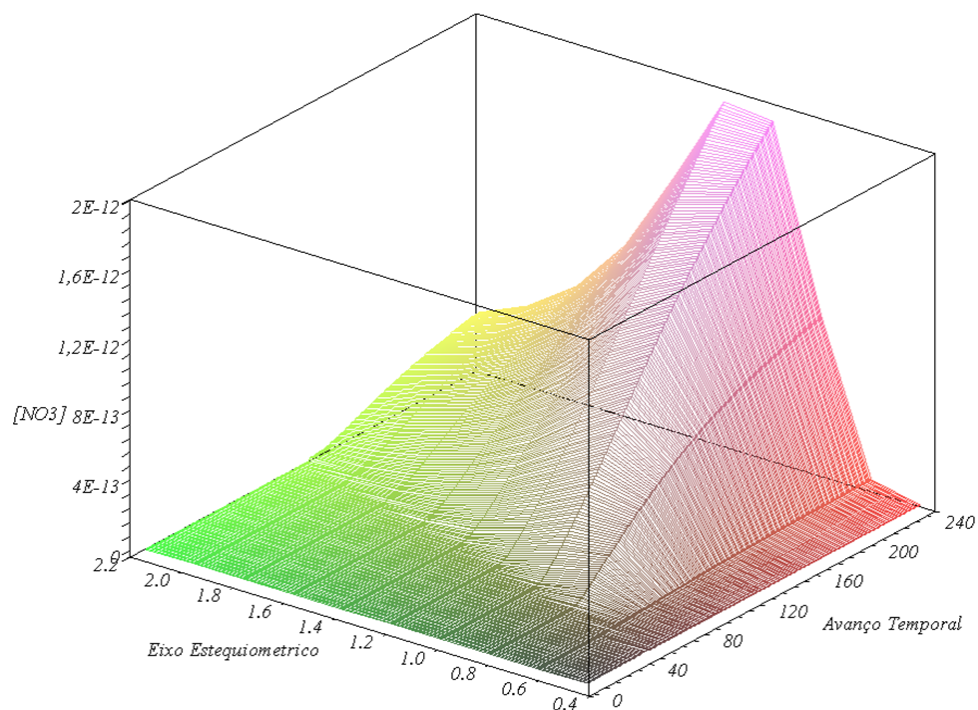


Figura 3.43 Formação de Trióxido de Nitrogênio na combustão do acetileno como função da razão estequiométrica e do avanço temporal utilizando o mecanismo de KONNOV.

Pode se apreciar também que, como consequência do anterior, as formações de espécies produtos da oxidação do nitrogênio acompanham as curvas de temperatura para as diferentes razões de estequiometria.

3.7.5 Combustão do Propano.

O propano é classificado entre os hidrocarbonetos alifáticos saturados, como um alcano. A molécula deste combustível é composta por três átomos de carbono e oito átomos de hidrogênio. O tratamento cinético dado para o propano neste trabalho, baseou-se principalmente em dois mecanismos cinéticos previamente descritos nas seções 3.6.6 e 3.6.7, o mecanismo de LIVERMORE e o de KONNOV, tendo em conta que os dois mecanismos fornecem informações similares em determinados aspetos, como por exemplo, nos níveis térmicos atingidos pelos produtos de combustão.

O mecanismo desenvolvido no *Lawrence Livermore National Laboratory* (LLNL) tem como propósito principal fornecer informação sob a formação de aromáticos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (*PAH*) em chamas atmosféricas e chamas ricas em propano. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos constituem uma família de compostos, caracterizada por possuírem dois ou mais anéis aromáticos. Essas substâncias e seus derivados nitrados e oxigenados são encontrados em misturas complexas em todo o ambiente. De maneira geral, tanto os HPAs quanto seus derivados estão associados ao aumento da incidência de diversos tipos de câncer. Dentre suas inúmeras fontes, podem ser citados os processos de combustão de material orgânico (particularmente a exaustão de motores a diesel ou a gasolina), a queima de carvão, as fotocopiadoras, a exaustão de plantas de incineração de rejeitos, a fumaça de cigarro, além de vários processos industriais como, por exemplo, a produção de alumínio e a gaseificação do coque, etc.

O mecanismo cinético proposto por KONNOV oferece uma cinética geral, incluindo a oxidação do nitrogênio. Uma das informações fornecidas pelos dois mecanismos e que são consideravelmente diferentes é a predição do período de indução para a ignição da mistura. A **Figura 3.44** mostra os perfis de temperatura, dos quais pode se apreciar a diferença do período de indução. As condições nesta figura são temperatura inicial de 1400 K e composição estequiométrica.

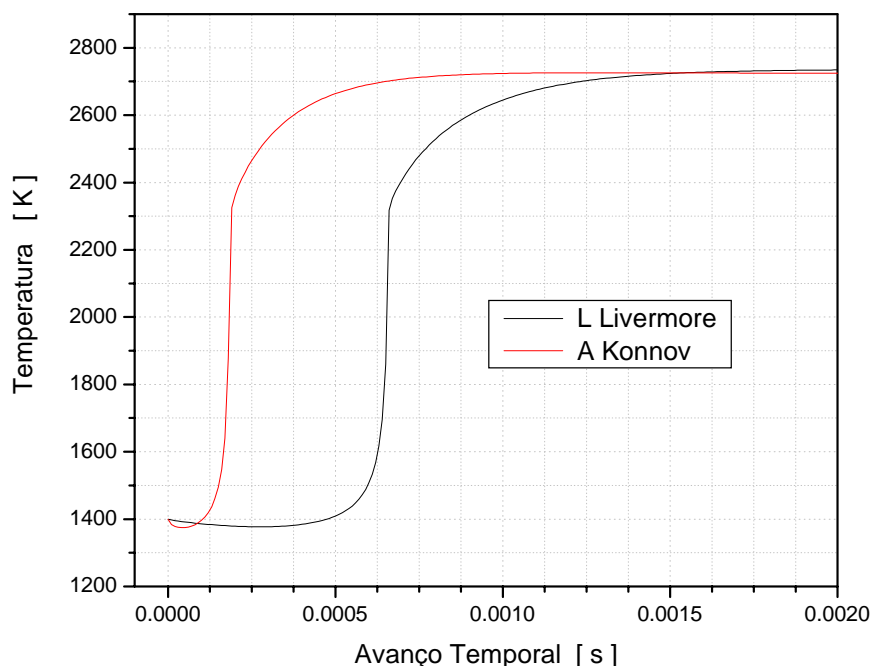


Figura 3.44 Comparação da evolução da temperatura no processo de ignição para o propano em condições estequiométricas, utilizando os mecanismos de LIVERMORE e de KONNOV.

Pode-se apreciar na **Figura 3.44**, que a predição do nível térmico atingido é similar com ambos mecanismos, mais existe uma diferença significativa para os períodos de indução. Conjectura-se que, provavelmente, a taxa de formação de radical hidroxila em cada um dos mecanismos cinéticos esteja sendo alterada fortemente pela diferença de quantidades de espécies químicas e de reações elementares.

A seguir descreve-se a análise sobre a ignição do propano usando os mecanismos de LIVERMORE e KONNOV.

3.7.5.1 Efeito da Razão Estequiométrica no Tempo de Indução para o Propano.

A partir das simulações zero-dimensionais com o mecanismo de KONNOV observa-se que o comportamento do período de indução em função da razão de estequiometria e do avanço temporal é similar ao do metano descrito na seção 3.7.4. A **Figura 3.45** mostra a evolução da temperatura para o mecanismo de KONNOV em função da estequiometria com temperatura inicial de 1250 K.

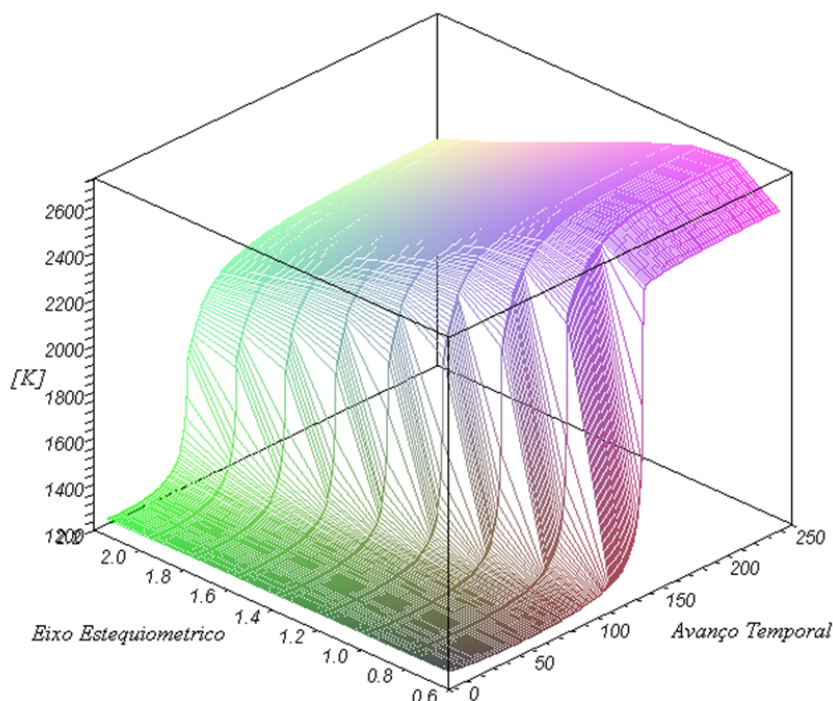


Figura 3.45 Evolução da temperatura de combustão adiabática para o sistema propano – ar segundo o mecanismo de KONNOV.

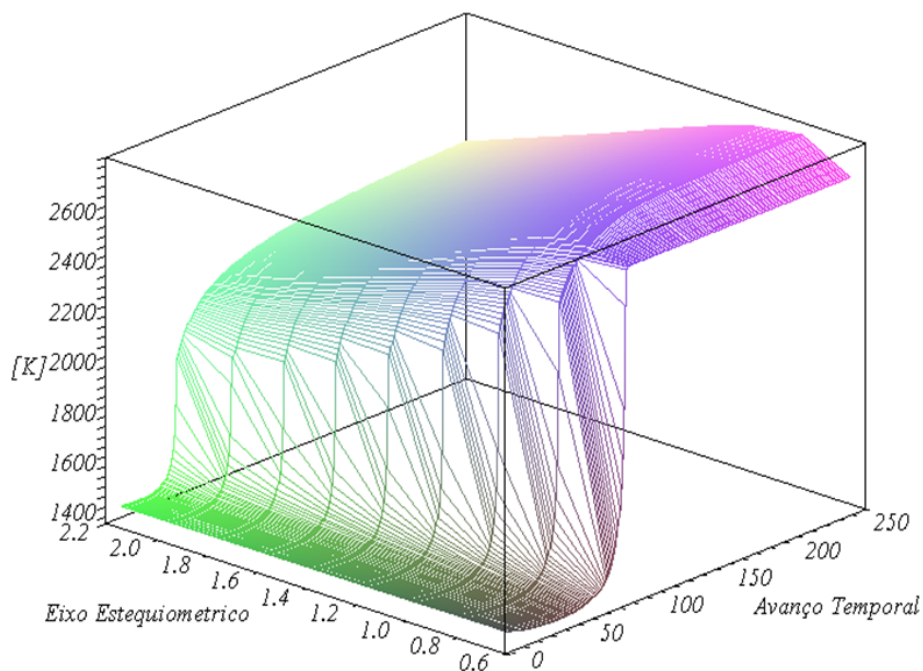


Figura 3.46 Distribuição de temperatura em função da razão de estequiometria e do avanço temporal para o sistema propano-ar segundo o mecanismo de LIVERMORE ($0,8 \leq \Phi \leq 2,2$).

Observa-se na **Figura 3.45** e também na **Figura 3.46**, que o período de indução para a ignição diminui conforme diminui a concentração de combustível na mistura, ou seja, quando

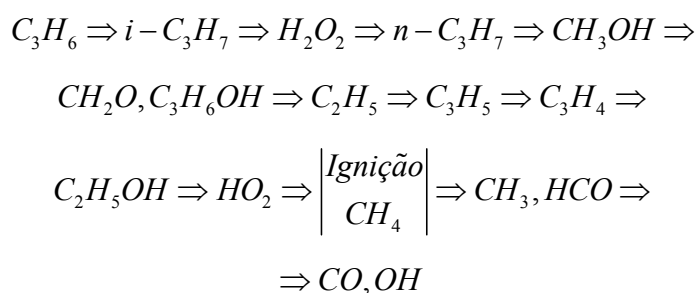
se caminha em direção das misturas ricas em comburente. A partir do mecanismo de KONNOV serão analisadas as condições que prevalecem na ignição do propano.

Embora os dois mecanismos utilizados produzam diferenças em relação ao período de indução (como mostrado na **Figura 3.44**) os resultados obtidos pelo mecanismo de LIVERMORE também possuem comportamento semelhante ao metano. A **Figura 3.46** mostra a evolução da temperatura com o mecanismo de LIVERMORE em função da estequiometria com temperatura inicial de 1400 K. A razão de utilizar uma temperatura menor para o mecanismo da KONNOV é evidenciar melhor a dependência ao tempo de indução em função da estequiometria. Na temperatura de 1400 K este é muito curto, dificultando a análise.

3.7.5.2 Seqüência de Formação/Destruição de Espécies Químicas para o Propano.

A **Figura 3.47** apresenta a evolução de dezoito das cento e vinte e sete espécies químicas contempladas no mecanismo cinético de KONNOV. Estas espécies foram escolhidas com base nas observações e análises dos combustíveis anteriormente tratados neste trabalho, tratando de não sobre saturar de espécies os gráficos. Além disto, uma grande quantidade de espécies foram descartadas por possuir átomos de nitrogênio, tendo em conta que a cinética do nitrogênio torna-se importante apenas depois da ignição da mistura.

A **Figura 3.47** foi gerada para $\Phi = 0,6$ e $T = 1250$ K. Nesta figura pode se perceber o seguinte mecanismo de reação em cadeia:



Na **Figura 3.47**, a linha vermelha vertical indica o instante no qual acontece a ignição térmica da mistura, e como escrito anteriormente, este ponto é determinado pela inflexão da curva de temperatura. Pode se perceber que os radicais isopropila e n-propila são os primeiros a serem formados e destruídos. O momento da ignição se dá justamente quando a fração molar do metano atinge o valor máximo.

O mesmo mecanismo de KONNOV foi usado para $\Phi = 2,2$ para determinar o comportamento do período de indução como função da razão de estequiometria. Como se

pode observar na **Figura 3.47**, algumas das espécies mudam de posição na sequência de formação e destruição, dando lugar a um mecanismo de reação em cadeia diferente do deduzido para a mistura com razão de estequiometria de $\Phi = 0,6$.

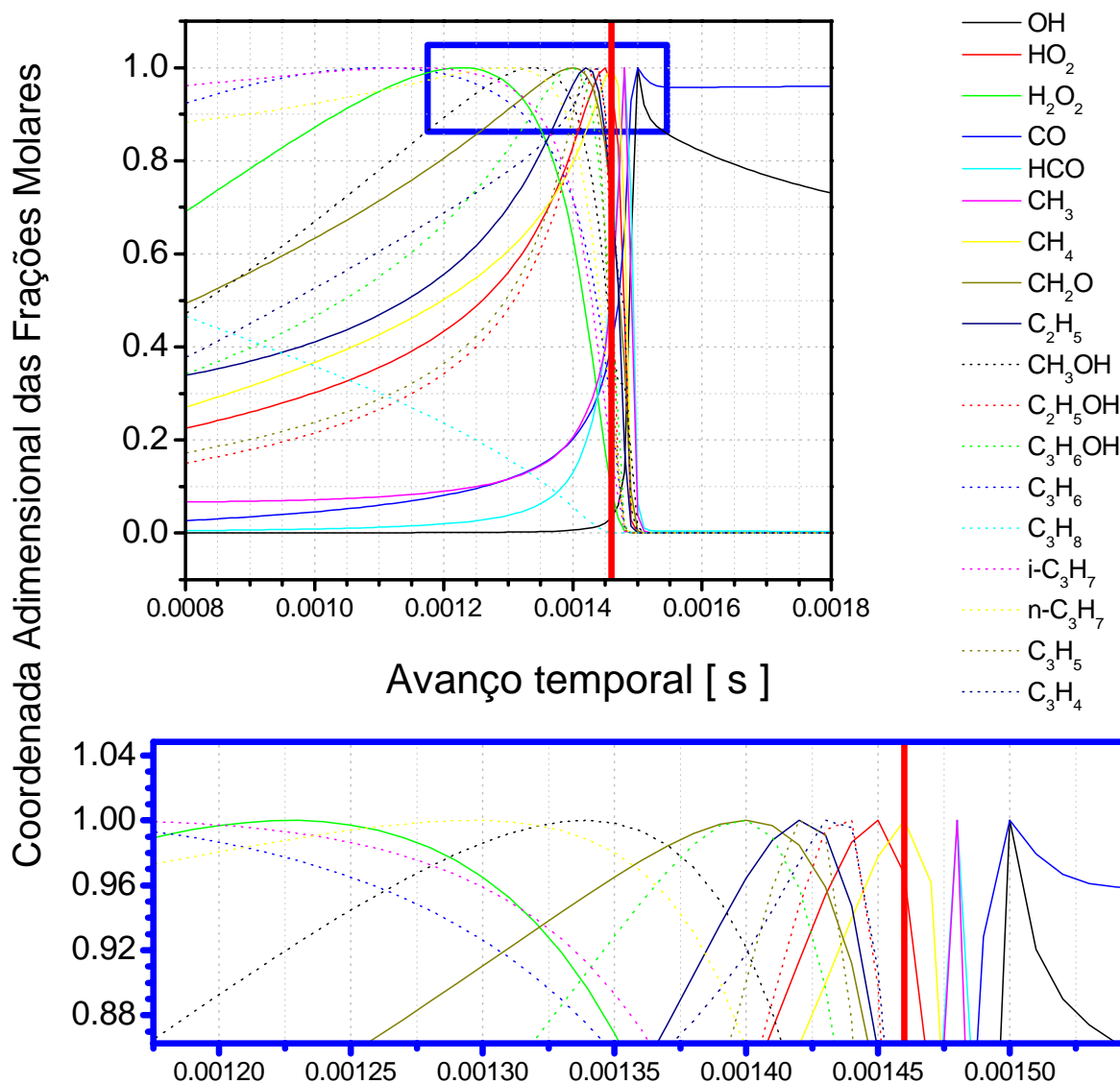
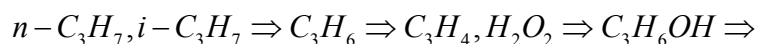


Figura 3.47 Evolução de algumas espécies químicas no processo de ignição do sistema propano-ar com razão de estequiometria de $\Phi = 0,6$

Na **Figura 3.48** forma consideradas as mesmas espécies que na **Figura 3.47**. Como escrito anteriormente, a linha vermelha vertical, representa o instante da ignição térmica da mistura, e o mecanismo de reação em cadeia que se pode apreciar é o seguinte:



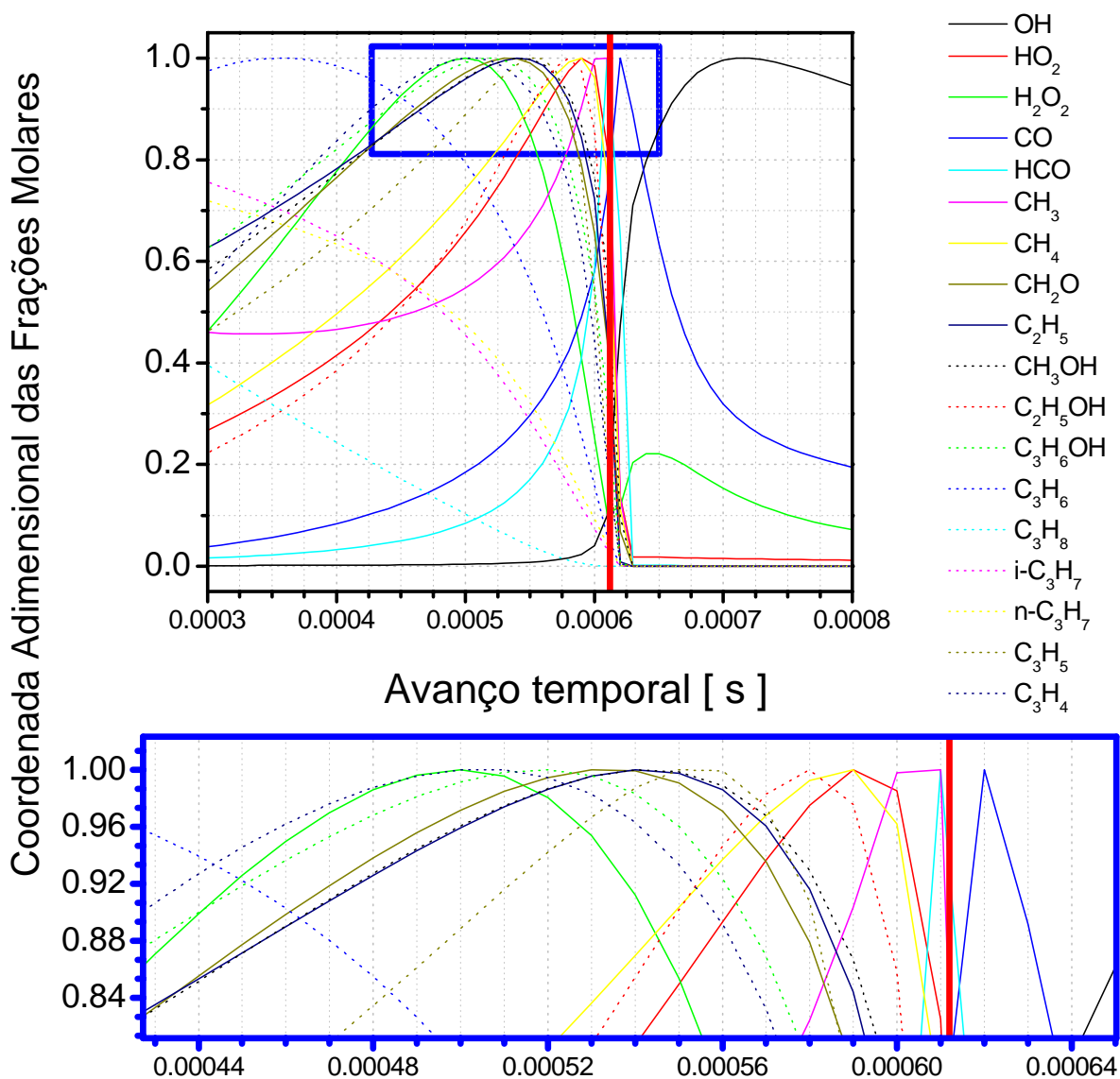
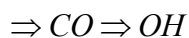
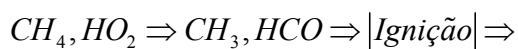
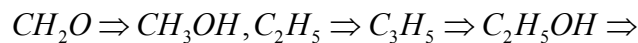


Figura 3.48 Evolução de algumas espécies químicas no processo de ignição do sistema propano-ar com razão de estequiometria de $\Phi = 2,2$.

A **Figura 3.49** mostra a formação destes radicais para duas razões de estequiometria.

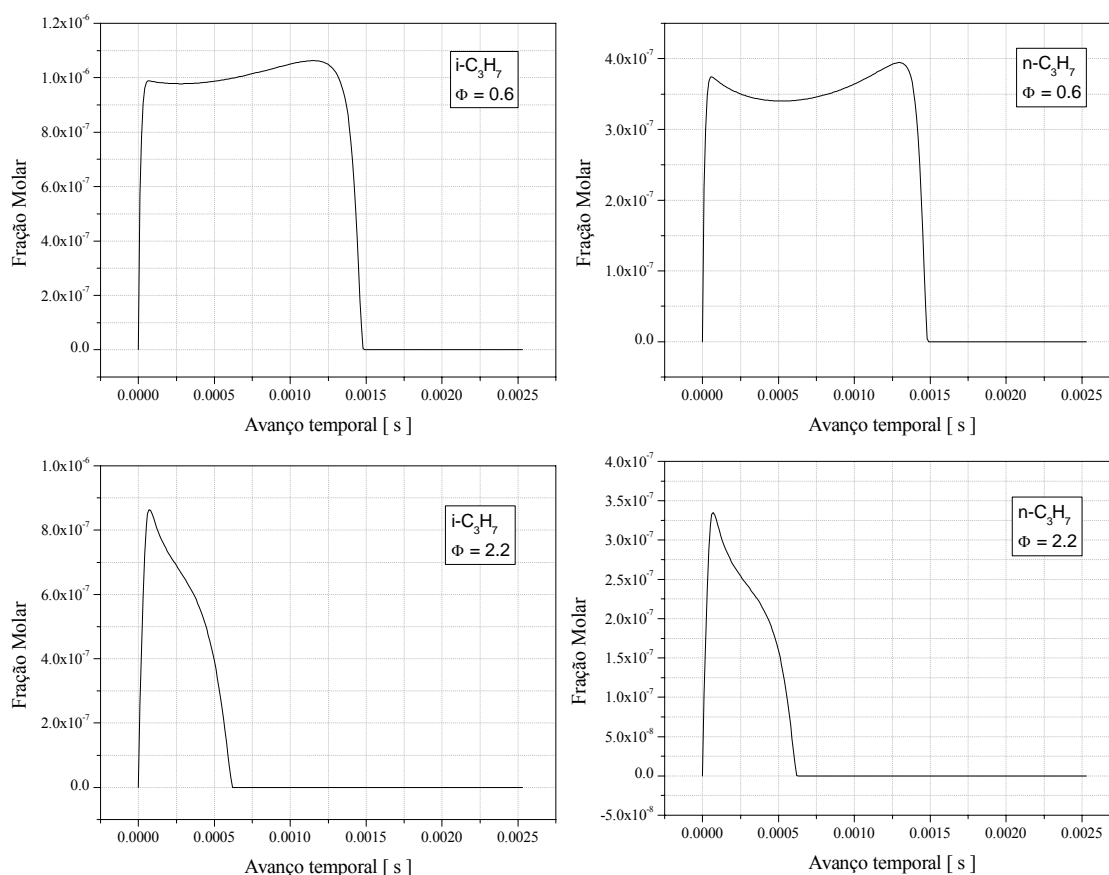


Figura 3.49 Evolução dos radicais isopropila e n-propila (*Isopropyl* e *n-Propyl*) para dois valores da razão de estequiometria no sistema propano-ar segundo o mecanismo de KONNOV.

Pode-se apreciar que para os dois valores extremos da razão de estequiometria, estas duas espécies atingem rapidamente, em um tempo muito pequeno, valores máximos no caso de mistura rica em comburente ($\Phi = 2,2$) ou quase os máximos (perto do 95%) no caso de misturas ricas em combustível ($\Phi = 0,6$).

Considerando o anterior, poder-se-ia dizer que as primeiras espécies em se formar, segundo o mecanismo cinético de KONNOV no processo de oxidação do propano em ar, são estes dois radicais, isopropila e n-propila (*Isopropyl* e *n-Propyl*).

Outras duas espécies químicas formadas de maneira significativa no início da combustão do propano são os radicais metila (CH_3) e etila (C_2H_5). A evolução destas duas espécies é mostrada na **Figura 3.50**.

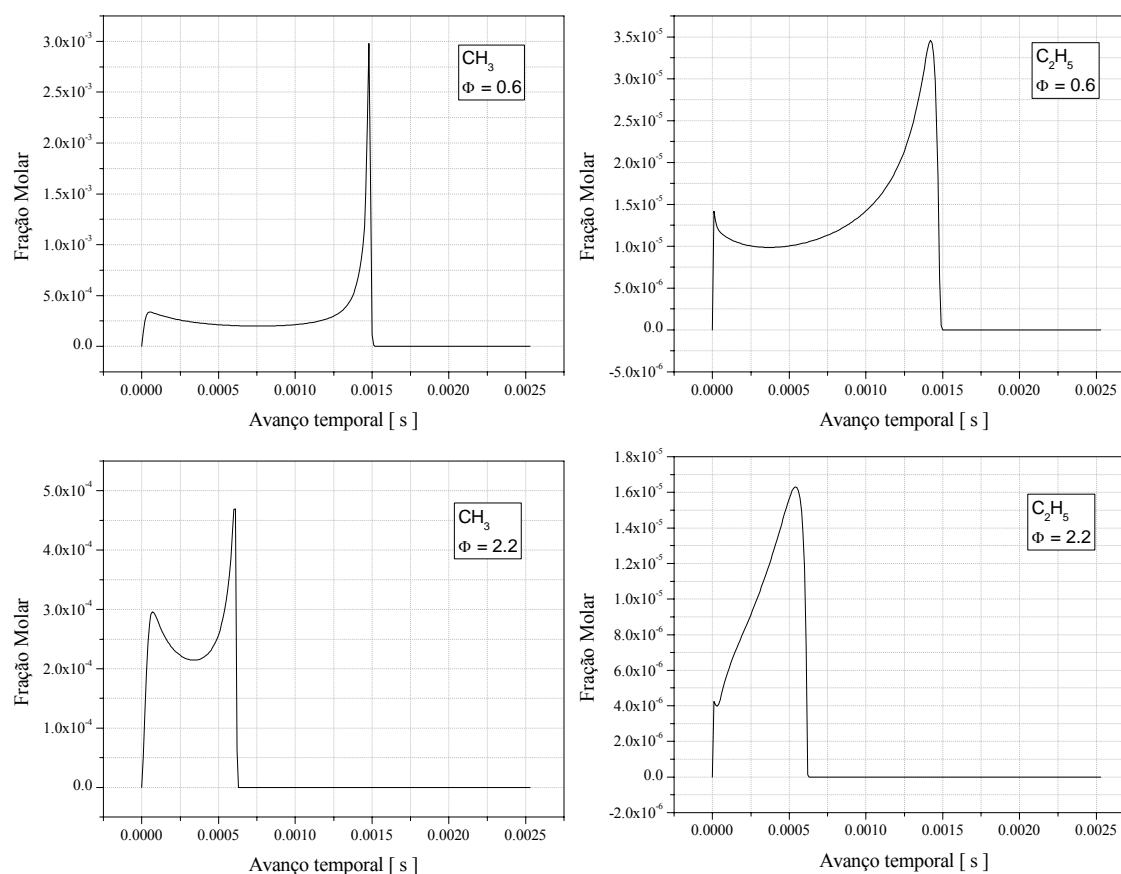
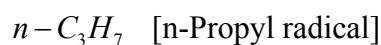


Figura 3.50 Evolução dos radicais Metila e Etila para dois valores da razão de estequiometria no sistema propano-ar segundo o mecanismo de KONNOV.

Assim como na **Figura 3.49**, na **Figura 3.50**, pode-se perceber que no início do processo, para ambos valores da razão de estequiometria, os radicais metila e etila formam-se rapidamente atingindo valores que podem oscilar entre 10% e 60 % do maior valor para cada espécie.

Desta forma, o mecanismo cinético de KONNOV prediz a formação das quatro seguintes espécies químicas principais no processo de oxidação do propano em ar, sob condição de pressão atmosférica e temperatura inicial de 1250 K:



Outra observação que se pode fazer é que os radicais formil (*formyl*) e metil para misturas ricas em comburente continuam se formando ainda após da ignição. No entanto, para misturas ricas em combustível, formam-se e começam a se destruir antes da ignição térmica da mistura. Ainda, outro aspecto a perceber nos dois mecanismos de reação em cadeia é a diferença de posição na seqüência de formação e posterior destruição do *allylene* (C_3H_4 , também conhecido como *Propyne*). Note-se que o mecanismo cinético de KONNOV possui entre a totalidade de reações elementares, dezenove reações que têm o *allylene* como reagente junto com espécies como oxigênio diatômico, oxigênio monoatômico, radicais hidroxilas e dióxidos de hidrogênio como reagentes principais. Assim poder-se-ia intuir que uma maior concentração de oxigênio, ou seja, em misturas ricas em comburente, estas dezenove reações elementares estariam influenciando o processo cinético, adiantando a ignição da mistura.

O mecanismo também possui dezessete reações elementares que contém o *allylene* como produto, provindo do radical *allyl* (C_3H_5) e os seus isômeros. O mecanismo cinético, comporta-se como se a molécula de propano fosse perdendo um átomo de hidrogênio, em primeira instancia perdendo o primeiro de seus átomos de hidrogênio se transformando em *Isopropyl* e *n-Propyl*, e logo depois quando perde mais um átomo de hidrogênio, transformando-se em *propene*, e logo depois no radical *allyl*, e depois em *allylene*. Poder-se-ia pensar que esta “perda seqüencial” de átomos de hidrogênio da molécula de propano está associada de alguma forma à concentração de oxigênio na mistura.

3.7.5.3 Formação de Aromáticos e Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos.

O mecanismo cinético de LIVERMORE tem como aplicação específica fornecer informação sobre a formação de aromáticos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. Este é um mecanismo bastante robusto em espécies químicas (155 espécies) e embora não possua cinética para a oxidação do nitrogênio, os níveis térmicos atingidos pelos produtos de combustão, são satisfatoriamente comparáveis com os resultados do mecanismo cinético de KONNOV.

A família dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) é um grupo de hidrocarbonetos que consistem em moléculas que contém dois ou mais anéis aromáticos (benzeno). A maioria dos PAHs contém habitualmente anéis de benzeno fusionados, no entanto, há que ter em conta a existência de PAHs baseados em estruturas que contém grupos alquila. Existem mais de 100 grupos de PAHs diferentes. Os PAHs consideram-se compostos

orgânicos persistentes (COPs) porque podem permanecer no meio ambiente durante longos períodos de tempo sem alterar a suas propriedades tóxicas.

Das 155 espécies que o mecanismo contempla, foram escolhidas só três espécies, como sendo as mais representativas do ponto de vista da informação que pode aportar o mecanismo cinético. As espécies são, o benzeno, o *Benz(a)anthracene* e o *Benzofluoranteno*, os quais são um composto aromático e dois PAHs respectivamente, sendo os dois PAHs classificados entre os mais cancerígenos. Na **Figura 3.46** apresentou-se a evolução da temperatura de combustão como sendo função da razão de estequiometria e do avanço temporal para misturas propano-ar com valores da razão estequiométrica entre $0,8 \leq \Phi \leq 2,2$ e o gráfico acompanha a diminuição da temperatura com o aumento de comburente tal como acontece normalmente após a composição estequiométrica na mistura. No entanto o mecanismo foi desenvolvido para misturas ricas em combustível.

Na **Figura 3.51** representa-se a evolução da temperatura para misturas propano-ar em condições de mistura pobre em comburente.

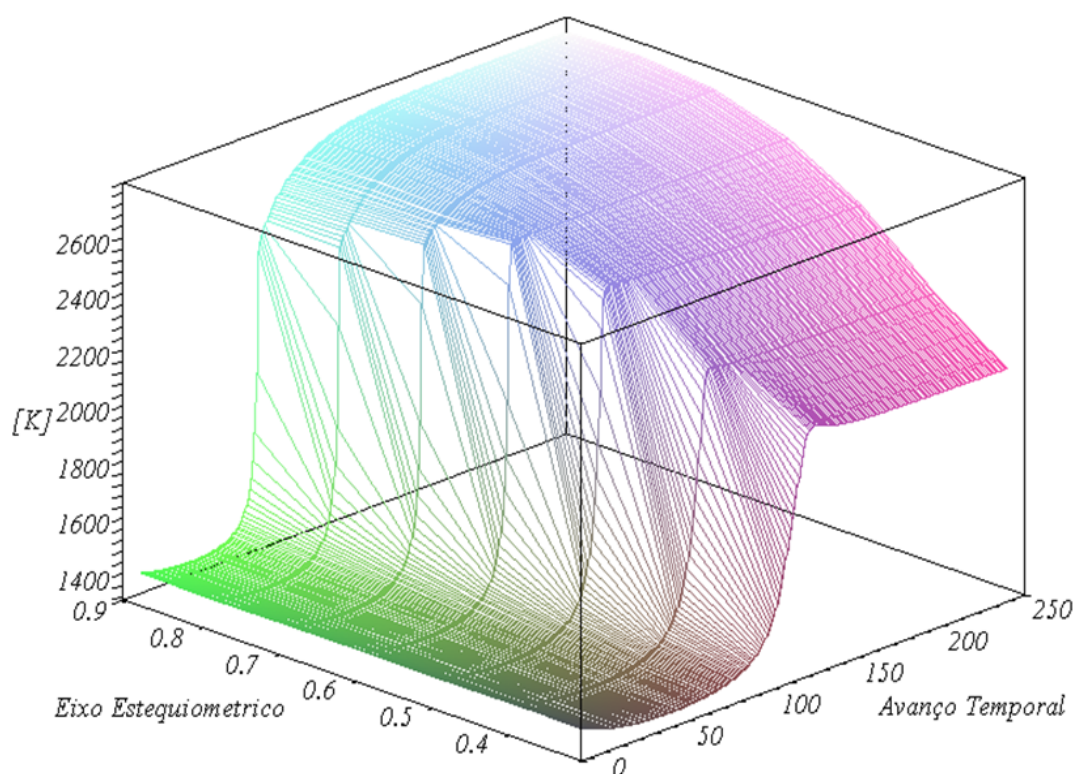


Figura 3.51 Distribuição de temperatura em função da razão de estequiometria e do avanço temporal para o sistema propano-ar segundo o mecanismo de LIVERMORE aplicado a misturas ricas em combustível ($0,34 \geq \Phi \geq 0,9$).

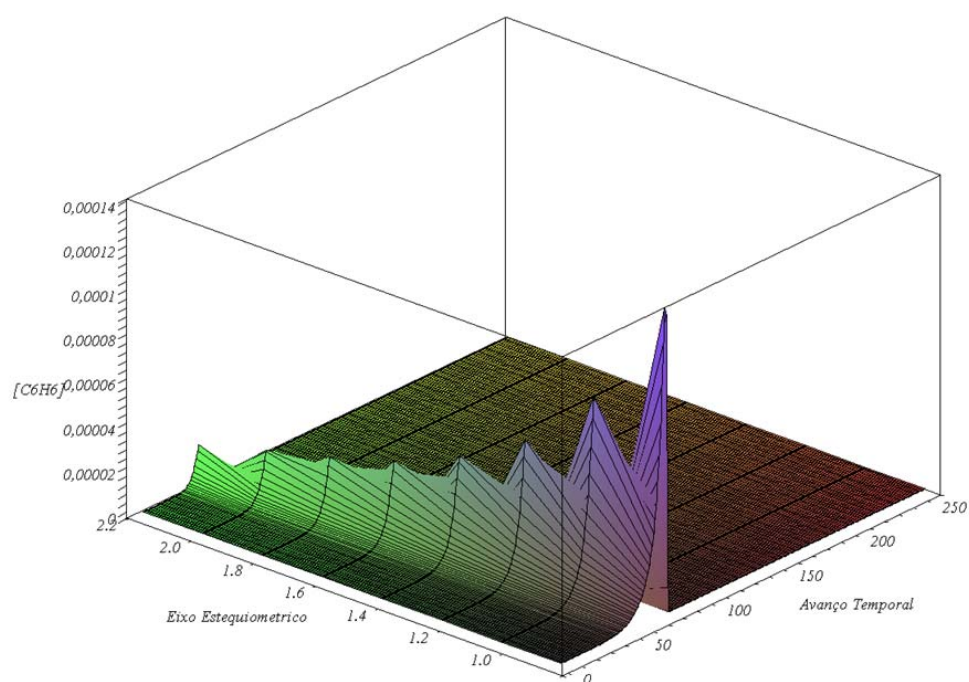


Figura 3.52 Formação de benzeno no processo de ignição do propano em função da evolução temporal e da razão estequiométrica para misturas ricas em comburente.

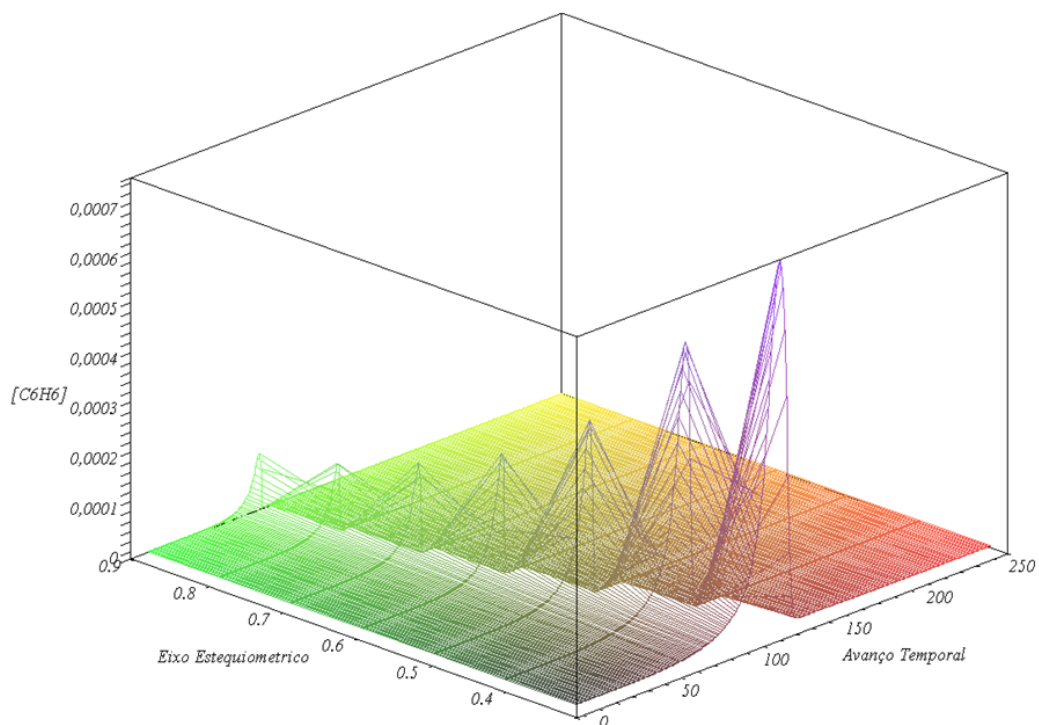


Figura 3.53 Formação de benzeno no processo de ignição do propano em função da evolução temporal e da razão estequiométrica para misturas ricas em combustível.

A **Figura 3.52** e **Figura 3.53** feitas para o benzeno (composto aromático) apresentam um esquema global da formação e posterior destruição do benzeno e pode-se perceber que o benzeno é praticamente um composto intermediário do processo de ignição e que a sua concentração máxima diminui conforme diminui a concentração inicial de combustível na mistura, ou seja, quando se caminha em direção de misturas ricas em ar.

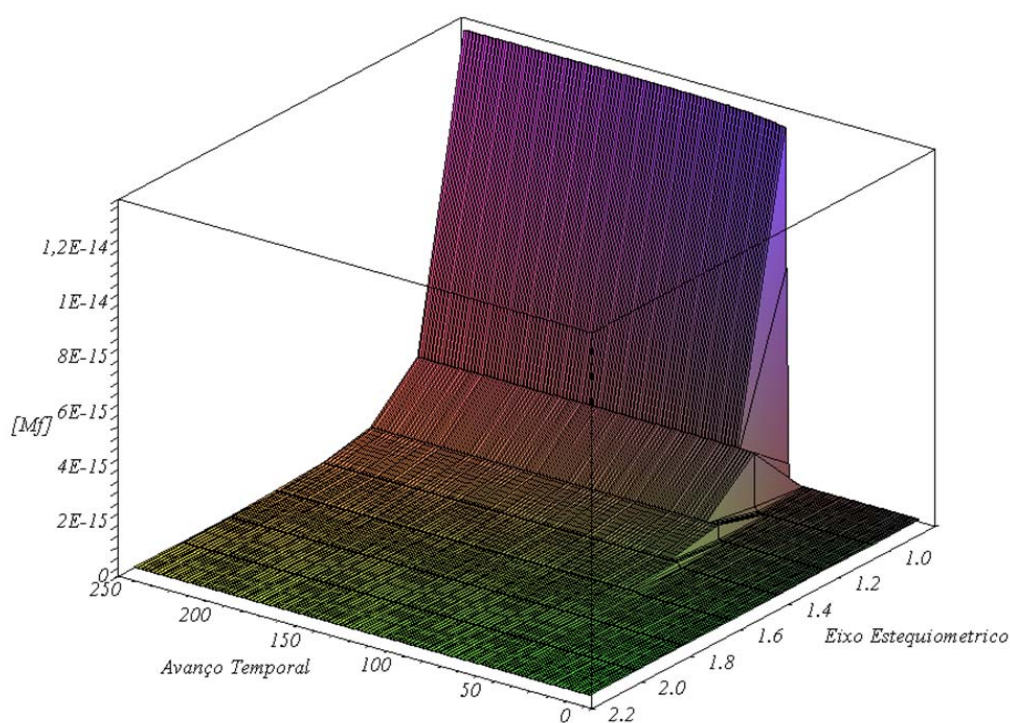


Figura 3.54 Formação de *Benzofluoranteno* no processo de ignição do propano em função da evolução temporal e da razão estequiométrica para misturas pobres em combustível.

Na **Figura 3.54** e **Figura 3.55** pode-se perceber que o *Benzofluoranteno* não é um composto intermediário no processo de ignição do propano, visto que este composto atinge um valor máximo para cada razão estequiométrica e permanece nos produtos com a mesma concentração atingida ainda após a ignição. Também pode-se perceber que assim como o benzeno, o valor máximo atingido pelo *Benzofluoranteno* vai diminuindo conforme diminui a concentração inicial de combustível na mistura reagente. As frações máximas atingidas são apenas traços do componente ($< 10^{-7}$ ppm).

A **Figura 3.56** e **Figura 3.57** representam a formação e posterior destruição do *Benz(a)anthracene* no processo de ignição do propano, e dá para perceber que este é um composto intermediário do processo de ignição.

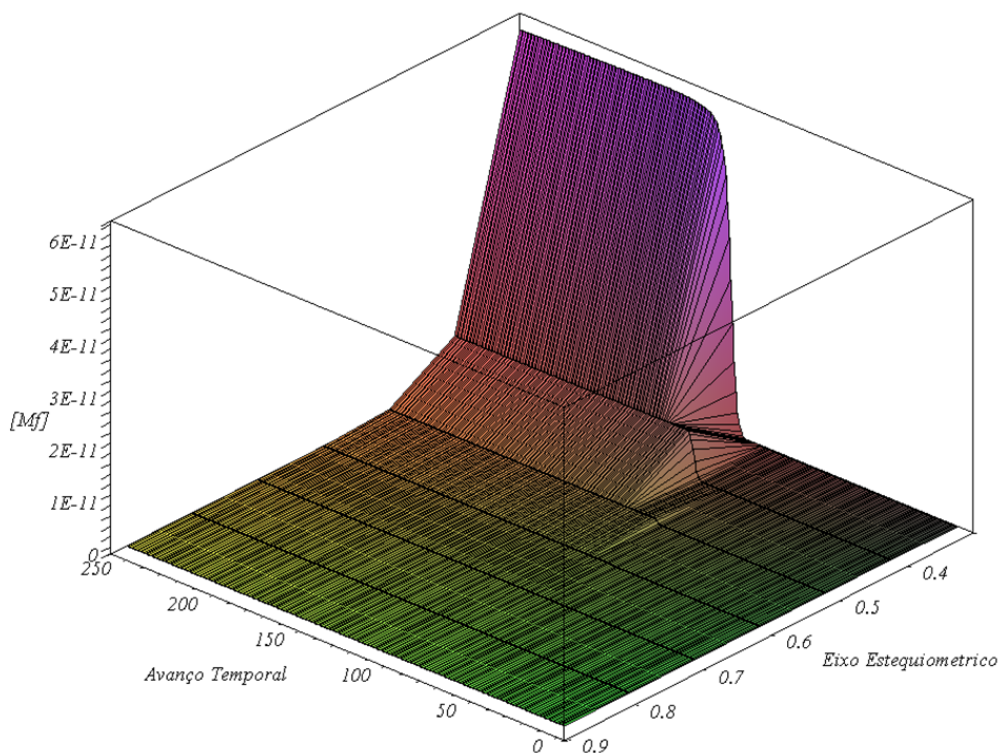


Figura 3.55 Formação de *Benzofluoranteno* no processo de ignição do propano em função da evolução temporal e da razão estequiométrica para misturas ricas em combustível.

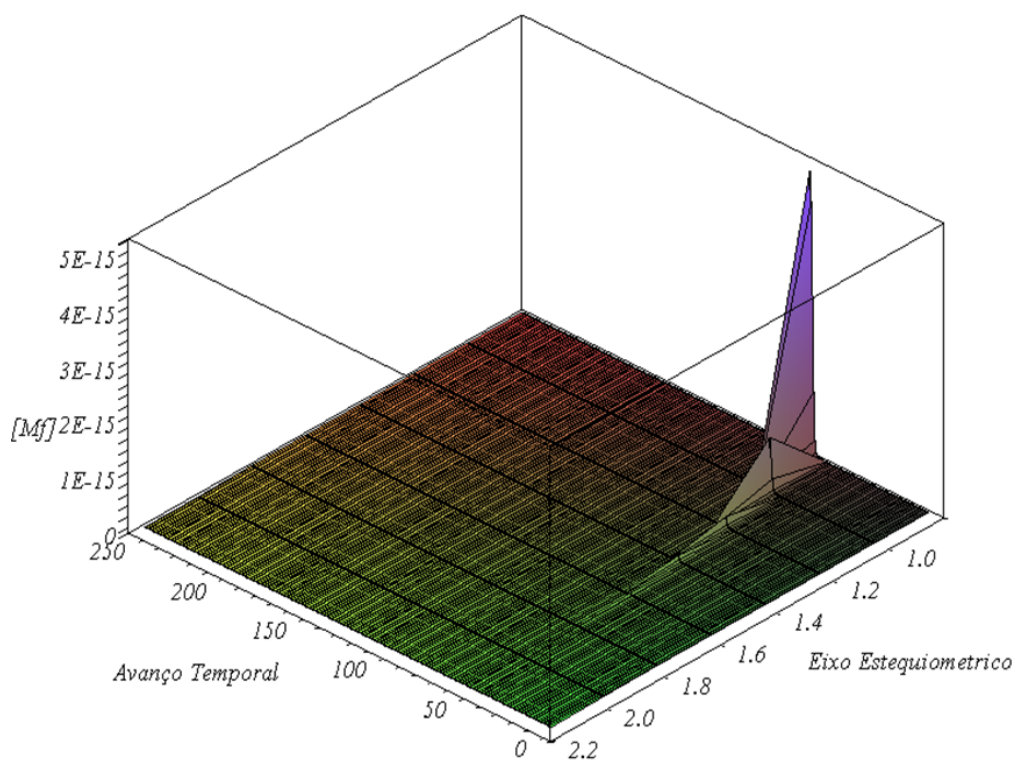


Figura 3.56 Formação de *Benz(a)anthracene* no processo de ignição do propano em função da evolução temporal e da razão estequiométrica para misturas ricas em comburente.

Também, se pode ver que a concentração máxima atingida pelo composto, assim como para as duas espécies anteriores, decai com o decremento da concentração inicial de combustível na mistura reagente.

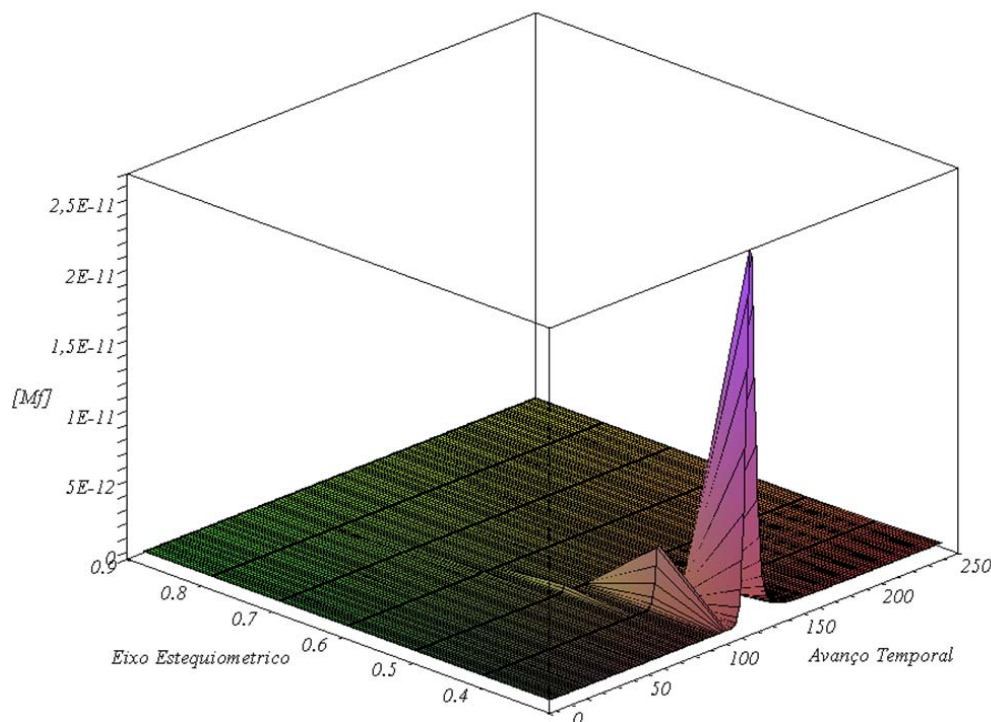


Figura 3.57 Formação de *Benz(a)anthracene* no processo de ignição do propano em função da evolução temporal e da razão estequiométrica para misturas ricas em combustível.

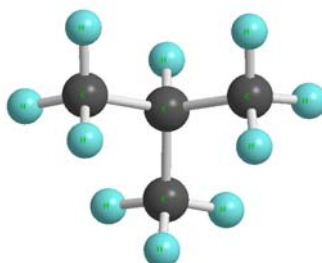
Finalmente, pode-se apreciar nos grupos de figuras (**Figura 3.52 e Figura 3.53**), (**Figura 3.54 e Figura 3.55**), (**Figura 3.56 e Figura 3.57**) a grande diferença nos valores das frações molares atingidas, favorecendo a formação em direção das misturas pobres em comburente. Também no caso do *Benz(a)anthracene* as concentrações são menores que 10^{-5} ppm.

3.7.6 Combustão do Butano.

O butano pertence ao grupo dos hidrocarbonetos alifáticos saturados, e a sua molécula pode-se apresentar de duas formas, o Butano comum que na realidade designa-se como n-Butano e o seu isômero, o Isobutano. O conceito de isômeros envolve a definição de espécies químicas de igual massa molecular com estruturas moleculares e propriedades físicas diferentes. No presente trabalho, por razões creditadas a uma escolha inicial, a parte de

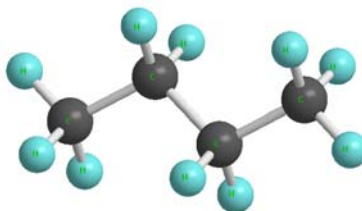
equilíbrio químico do butano, desenvolveu-se com o Isobutano, e a parte de cinética química com o n-Butano.

A configuração espacial aceita para a molécula de Isobutano é



Isobutano

enquanto que a configuração espacial aceita para a molécula de n-Butano é



n-Butano

A estrutura do n-Butano tem uma cadeia de quatro carbonos e a do isobutano tem uma cadeia de três com uma ramificação de um carbono. Nenhum movimento de torção ou rotação em torno de uma ligação carbono-carbono pode fazer coincidir as duas estruturas. Desta forma, fala-se de estruturas diferentes. Dos mecanismos cinéticos utilizados para o desenvolvimento das diferentes análises zero e unidimensionais neste trabalho só um é apropriado ou foi desenvolvido para análises cinéticas do n-Butano, e é o mecanismo de LIVERMORE. Porém como escrito anteriormente, a finalidade principal deste mecanismo é fornecer informação sob a produção de aromáticos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.

Na análise feita na seção anterior para o propano, viu-se que o mecanismo de KONNOV e o mecanismo de LIVERMORE predizem de forma similar o comportamento do período de indução para a ignição térmica da mistura, quando possuem níveis térmicos iniciais diferentes para a mesma razão estequiométrica. No entanto, os dois mecanismos fornecem a mesma tendência.

Não foi possível fazer comparação alguma dos dados obtidos com o mecanismo de LIVERMORE devido às dificuldades de obtenção de um mecanismo mais robusto que o mecanismo de KONNOV para hidrocarbonetos com mais de três átomos de carbono na molécula. Porém, pela experiência obtida com a comparação dos dois mecanismos na análise

do propano, assume-se que o mecanismo de LIVERMORE forneça resultados aproximados para o butano.

3.7.6.1 Efeito da Razão Estequiométrica no Tempo de Indução para o Butano.

Inicialmente será analisada a evolução da temperatura como função da razão estequiométrica. Cabe salientar que o mecanismo de LIVERMORE tem como limitante o fato de ser desenvolvido para misturas ricas em combustível. Porém aqui utilizou-se o mecanismo para misturas pobres só para observar o comportamento do mecanismo fora da faixa de misturas para o qual foi desenvolvido.

A Figura 3.58 mostra a evolução da temperatura como função da razão estequiométrica e do avanço temporal, para misturas ricas em comburente. Pode-se perceber que a temperatura máxima sofre um decaimento conforme o valor da razão estequiométrica na mistura afasta-se do valor estequiométrico, conforme esperado.

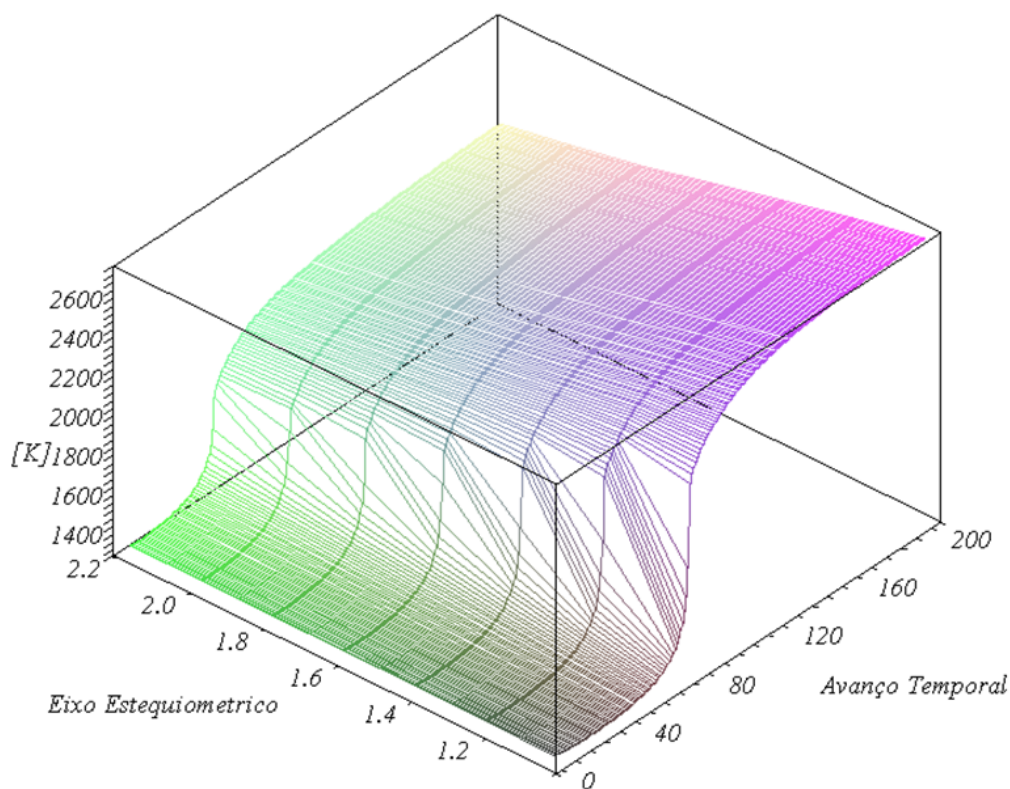


Figura 3.58 Evolução da temperatura de combustão para misturas ricas em comburente no sistema Butano-Ar ($1,0 \leq \Phi \leq 2,2$).

Também nas duas figuras pode se perceber que o período de indução para a ignição térmica da mistura vai diminuindo conforme se caminha em direção das misturas ricas em comburente da mesma forma como no metano e no propano. A formação e posterior

destruição de acetileno formado como intermediário na combustão de butano é mostrada na Figura 3.60 para misturas ricas em comburente e na Figura 3.61 para misturas ricas em combustível. A Figura 3.62 e a Figura 3.63 mostram resultados análogos para o metano e a Figura 3.64 e a Figura 3.65 apresentam os resultados para o propano.

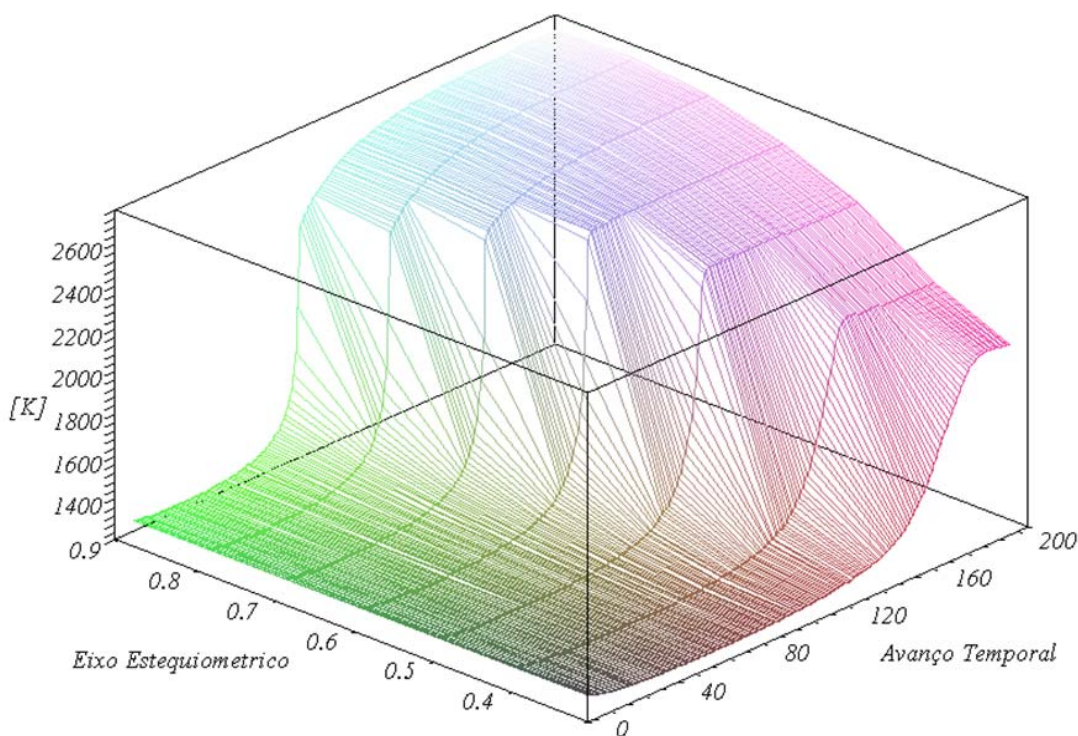


Figura 3.59 Evolução da temperatura de combustão para misturas ricas em combustível no sistema Butano-Ar ($0,34 \leq \Phi \leq 0,9$).

Comparando a Figura 3.60 com a Figura 3.61, pode-se perceber que a formação do acetileno acompanha, como esperado, o período de ignição na mistura, mostrando a sua dependência do nível térmico para se formar e posteriormente ser destruir.

Na Figura 3.61 pode-se perceber que na medida que a falta de comburente vai tornando-se maior, o acetileno passa de uma espécie intermediária no processo de combustão e torna-se cada vez mais estável, como produto de combustão.

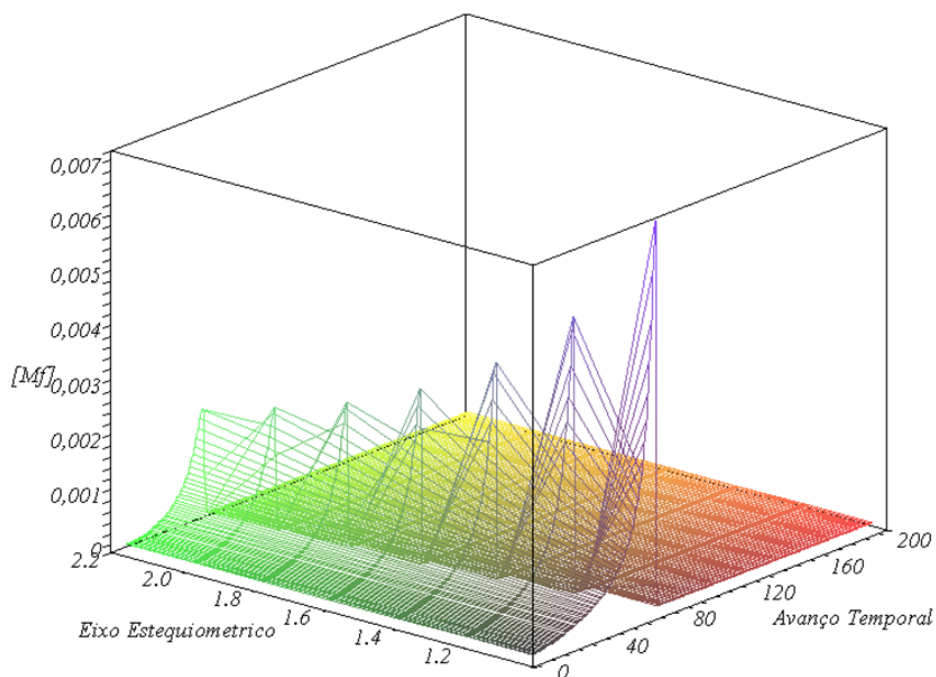


Figura 3.60 Formação e posterior destruição de acetileno no processo de combustão de butano em misturas ricas em comburente.

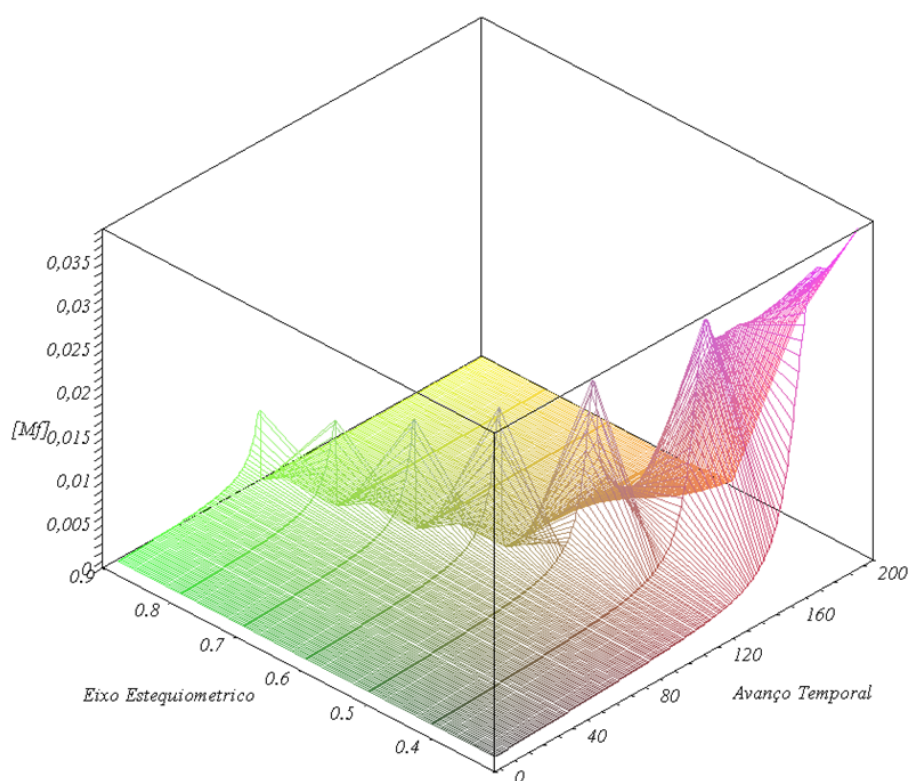


Figura 3.61 Formação e posterior destruição de acetileno no processo de combustão de butano em misturas ricas em combustível.

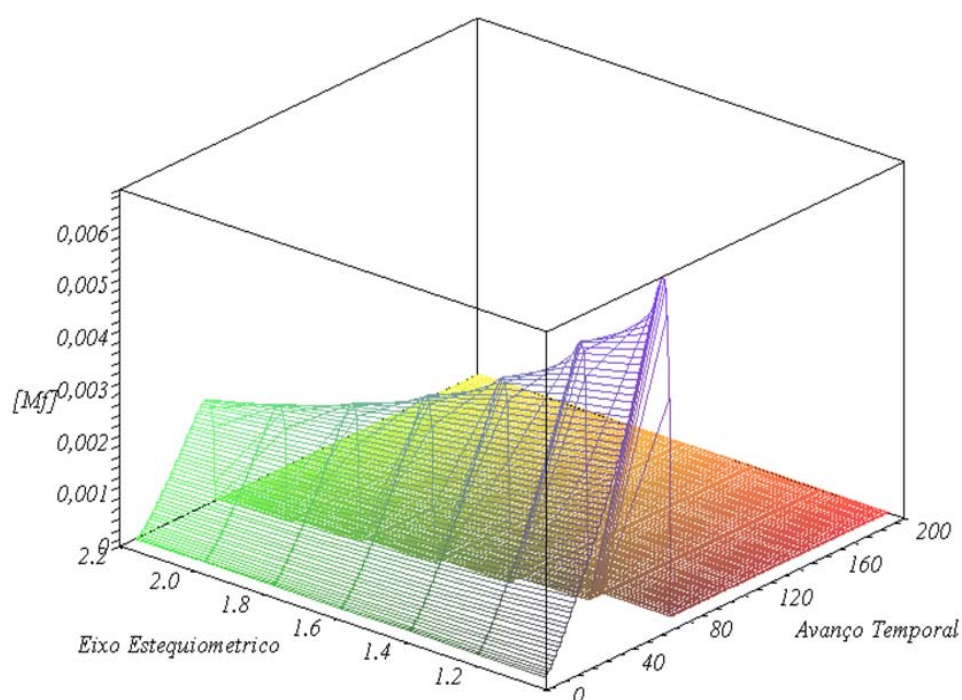


Figura 3.62 Formação e posterior destruição de metano no processo de combustão de butano em misturas ricas em comburente.

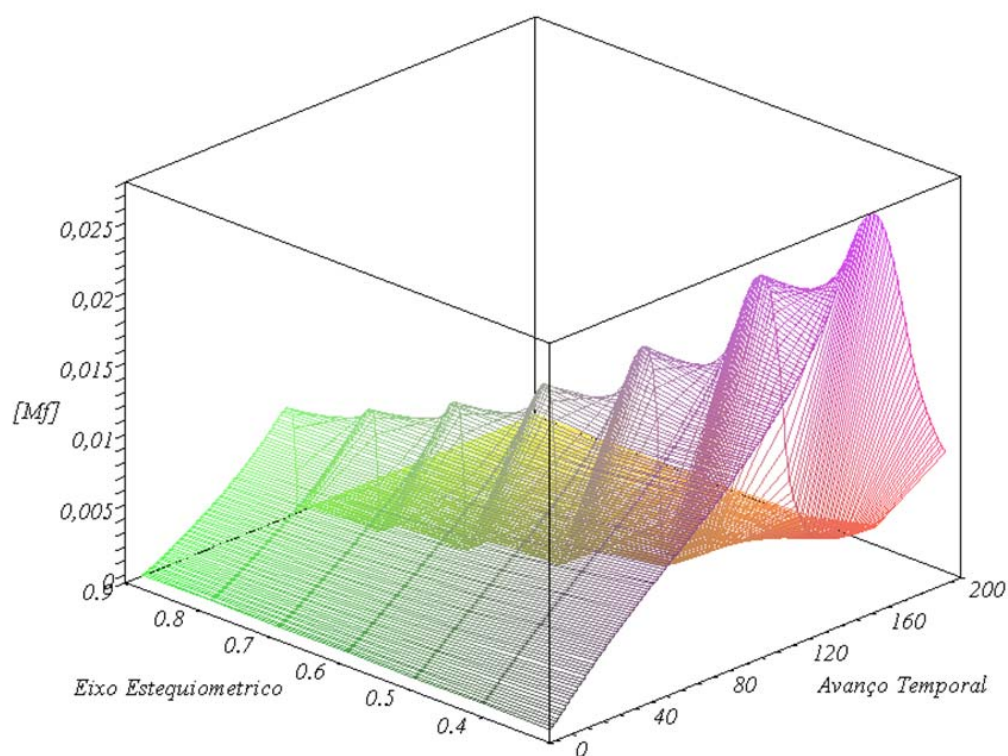


Figura 3.63 Formação e posterior destruição de metano no processo de combustão de butano em misturas ricas em combustível.

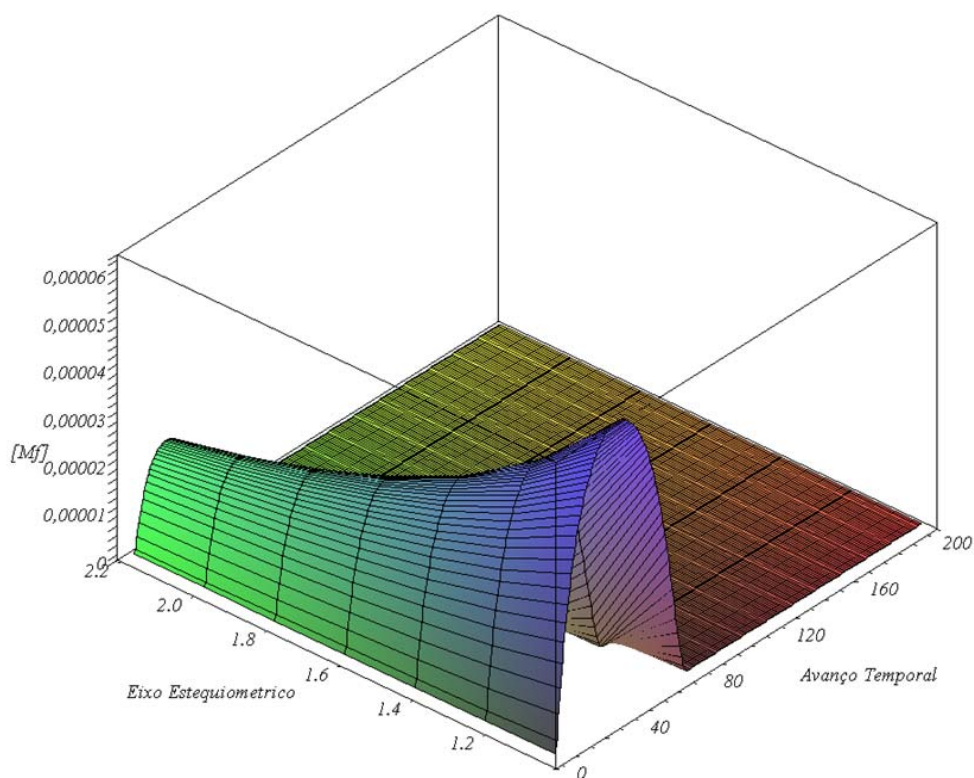


Figura 3.64 Formação e posterior destruição de propano no processo de combustão de butano em misturas ricas em comburentes.

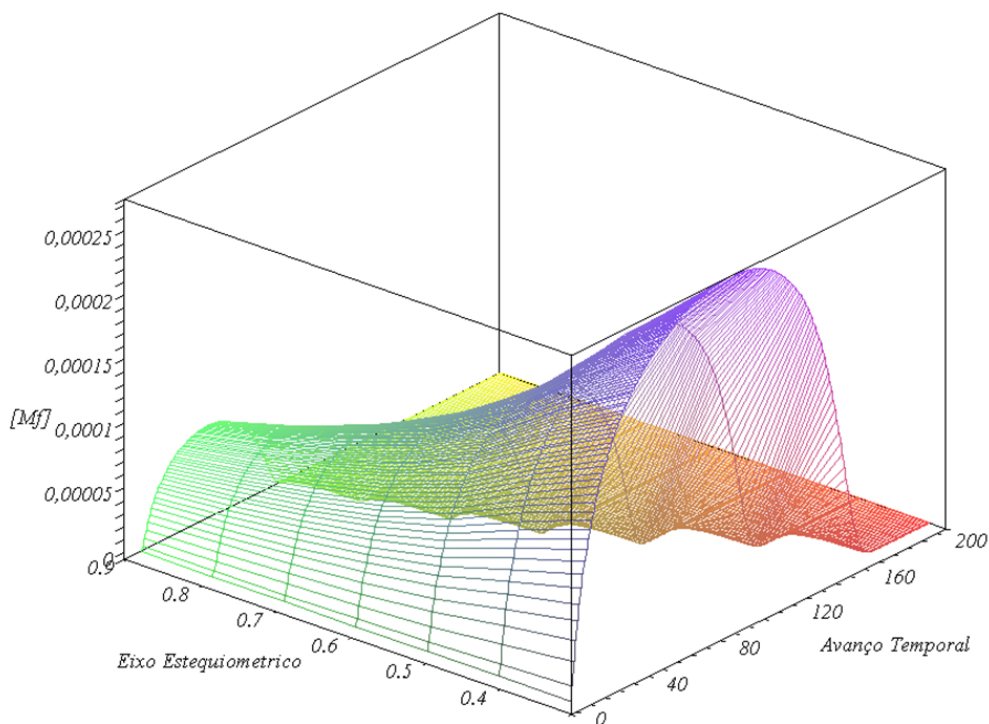


Figura 3.65 Formação e posterior destruição de propano no processo de combustão de butano em misturas ricas em combustível.

Pode-se apreciar que assim como para o acetileno, a formação e posterior destruição do metano acompanha o período de indução da mistura e também pode-se perceber que o metano não tende a se tornar produto estável na medida em que a falta de comburente é maior, como no caso do acetileno.

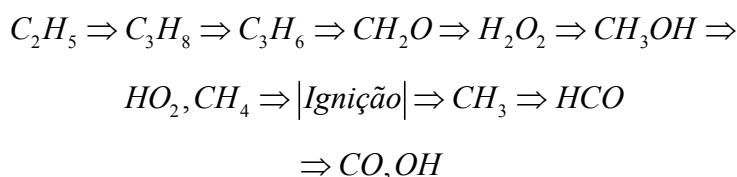
Na **Figura 3.64** e na **Figura 3.65**, pode se perceber que como produtos de combustão a participação do propano na decomposição do butano é menor do que a participação do metano e do acetileno.

A seguir foram feitos gráficos de evolução de espécies para dois valores da razão estequiométrica, $\Phi = 0,6$ e $\Phi = 0,9$. Escolheu-se dois valores de Φ na região rica em combustível para ter a segurança de trabalhar dentro da faixa de valores da razão estequiométrica para a qual foi desenvolvido o mecanismo LIVERMORE, embora o comportamento da temperatura seja comparativamente correto mesmo fora da faixa de trabalho recomendada pelo criador do mecanismo, como visto na **Figura 3.59**

3.7.6.2 Seqüência de Formação/Destruição de Espécies Químicas para o Butano.

Foram escolhidas doze espécies químicas como sendo as mais representativas do mecanismo cinético para o processo de ignição térmica da mistura, com base nos mecanismos cinéticos previamente empregados nas análises dos combustíveis anteriores.

A **Figura 3.66** apresenta a evolução destas doze espécies químicas para uma mistura com uma razão estequiométrica de $\Phi = 0,6$, e na mesma, pode-se ver o seguinte mecanismo de reação em cadeia:



A **Figura 3.67** mostra a evolução das mesmas doze espécies, mas para uma mistura com uma razão estequiométrica de $\Phi = 0,9$.

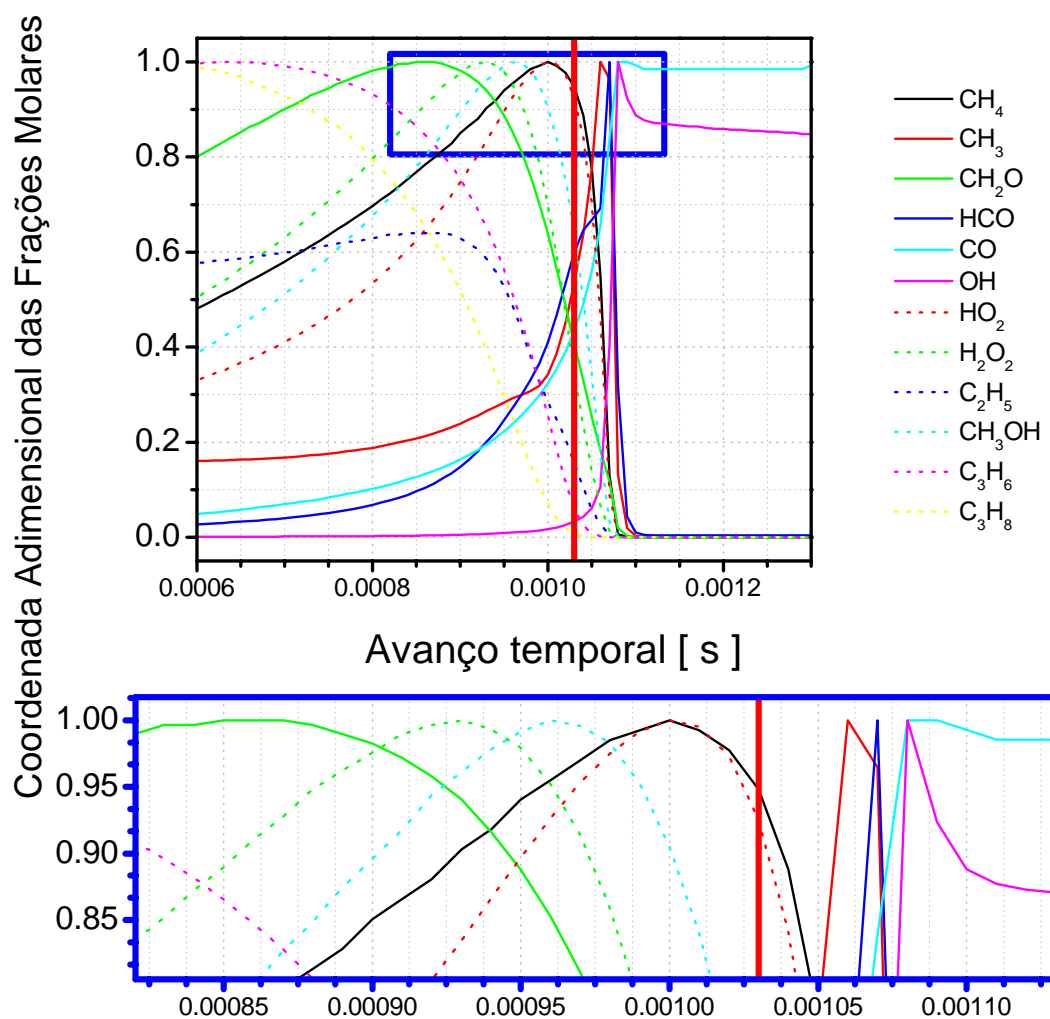
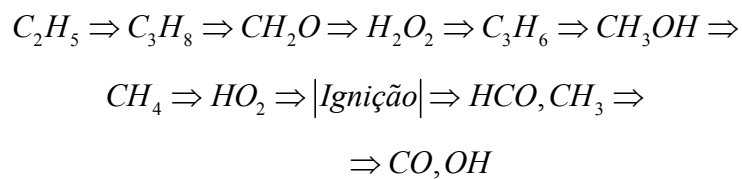


Figura 3.66 Evolução de algumas espécies no processo de combustão do butano segundo o mecanismo de LIVERMORE para uma mistura com razão estequiométrica de $\Phi = 0,6$ e T inicial de 1300 K.

Na **Figura 3.67** pode-se apreciar o seguinte mecanismo de reação em cadeia:



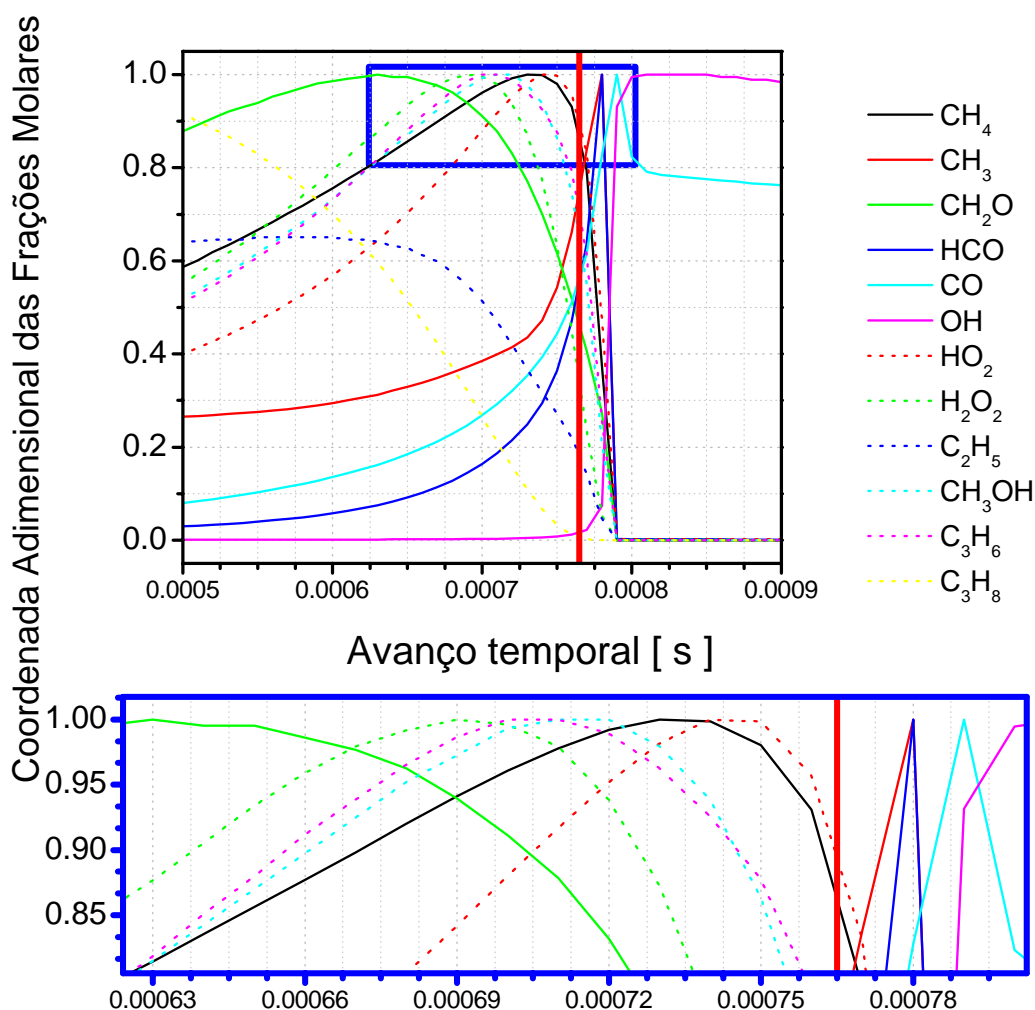


Figura 3.67 Evolução de algumas espécies no processo de combustão do butano segundo o mecanismo de LIVERMORE para uma mistura com razão estequiométrica de $\Phi = 0,9$.

Observando os dois mecanismos de reação em cadeia pode-se perceber, como nos combustíveis anteriores, o adianto e/ou retardo na formação/destruição de algumas espécies químicas com respeito à ignição.

Por exemplo, percebe-se que para a mistura com $\Phi = 0,9$ a formação de *propene* se adianta com respeito à ignição. No entanto, a formação de formaldeído tende a se retardar com respeito à ignição.

Mais uma vez, a concentração do comburente na mistura afeta o tempo da formação de radicais e espécies químicas que determinam o início e o desenvolvimento do processo de indução para a ignição térmica da mistura.

3.7.6.3 Formação de Aromáticos e Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos.

Algumas outras análises foram feitas pensando na finalidade principal do mecanismo a qual é fornecer informação sob formação de PAH no processo de combustão do butano.

Da ampla base de dados das espécies químicas foram escolhidas três com sendo as mais representativas, duas das quais são hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e o benzeno, um hidrocarboneto aromático bem conhecido.

Na **Figura 3.68** apresenta-se a evolução do benzeno para misturas ricas em comburente, e a **Figura 3.69** mostra a mesma espécie química, mas para a região de misturas pobres em comburente.

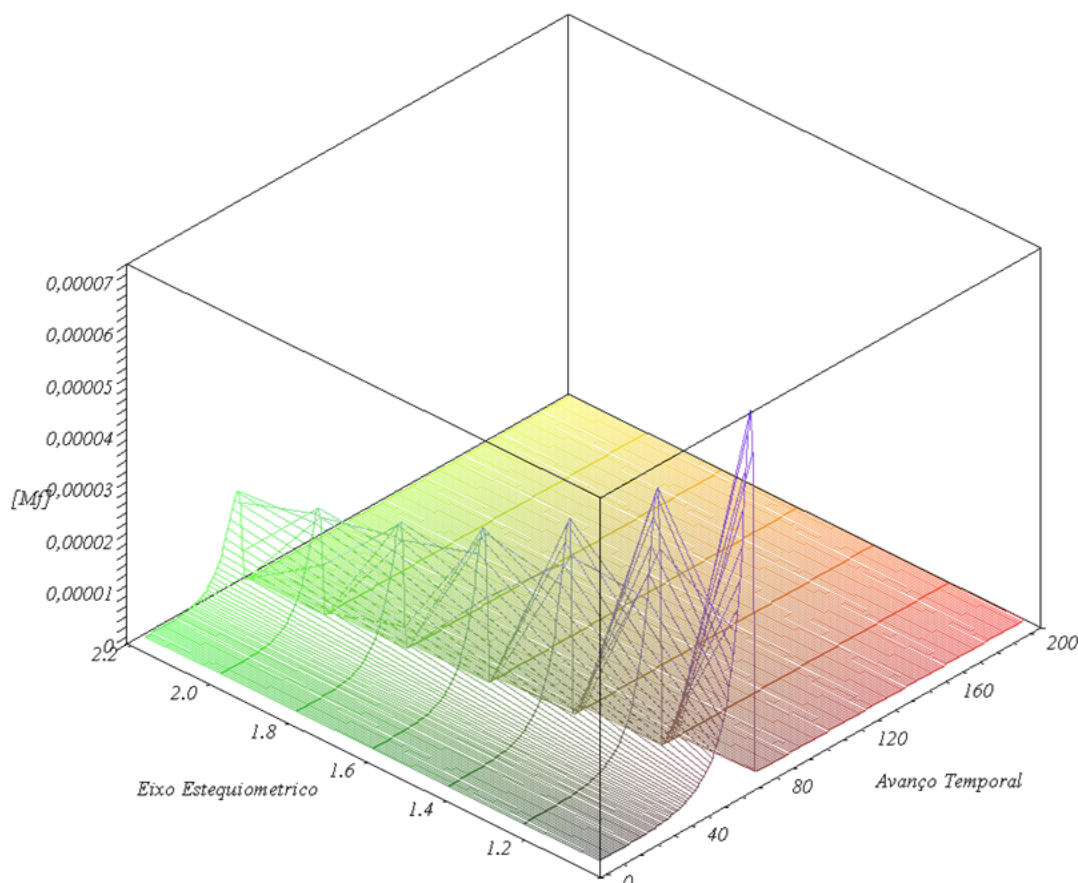


Figura 3.68 Formação e posterior destruição de benzeno no processo de combustão de butano em misturas ricas em comburente.

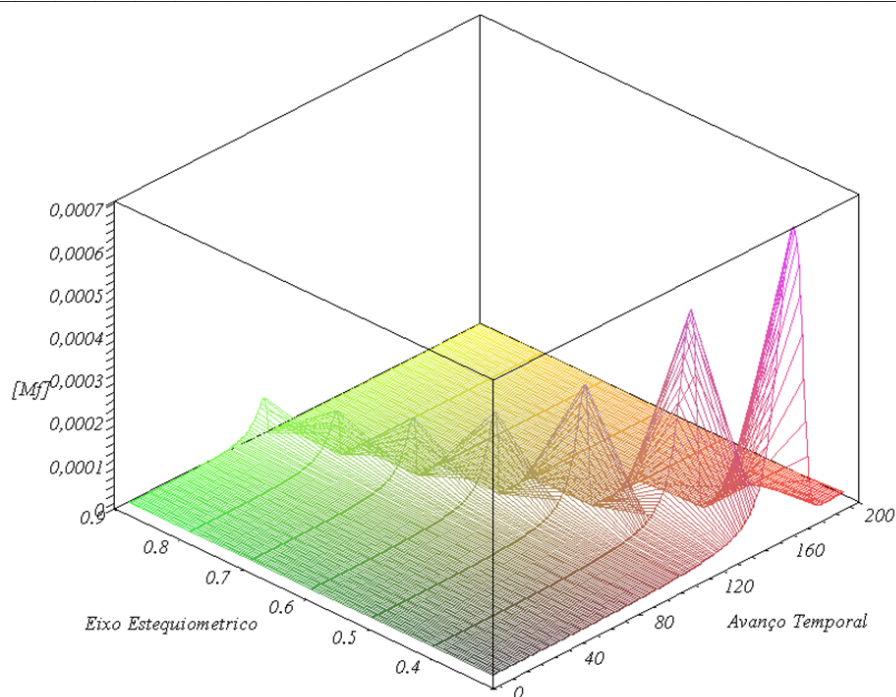


Figura 3.69 Formação e posterior destruição de benzeno no processo de combustão de butano em misturas ricas em combustível.

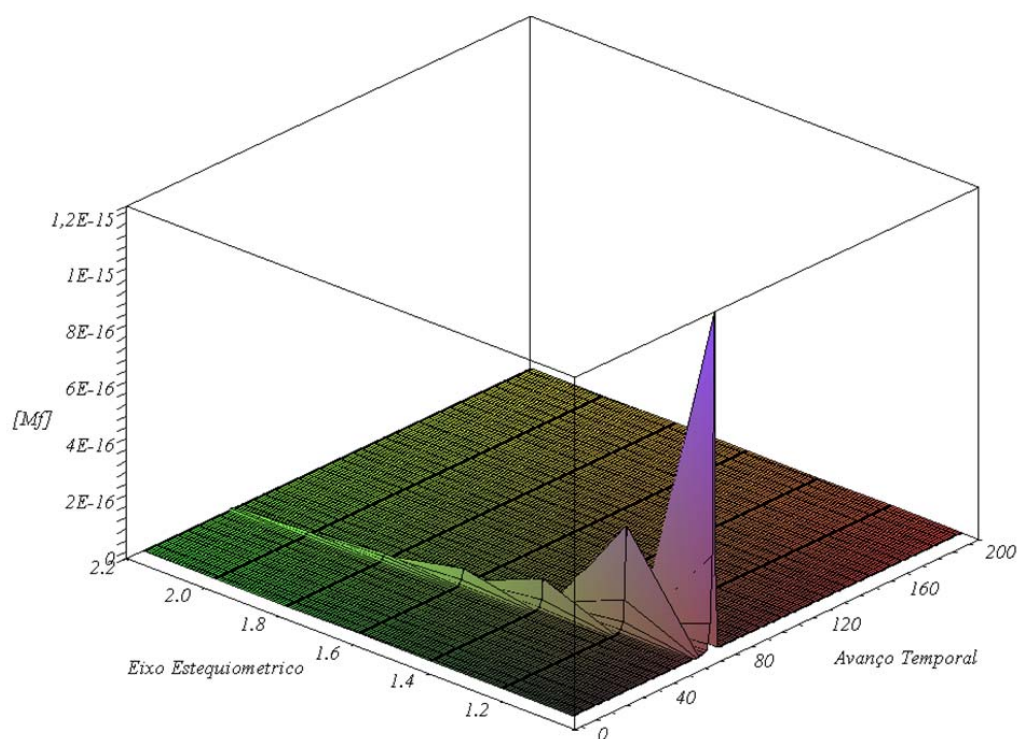


Figura 3.70 Formação e posterior destruição de Benzantraceno no processo de combustão de butano em misturas ricas em comburente.

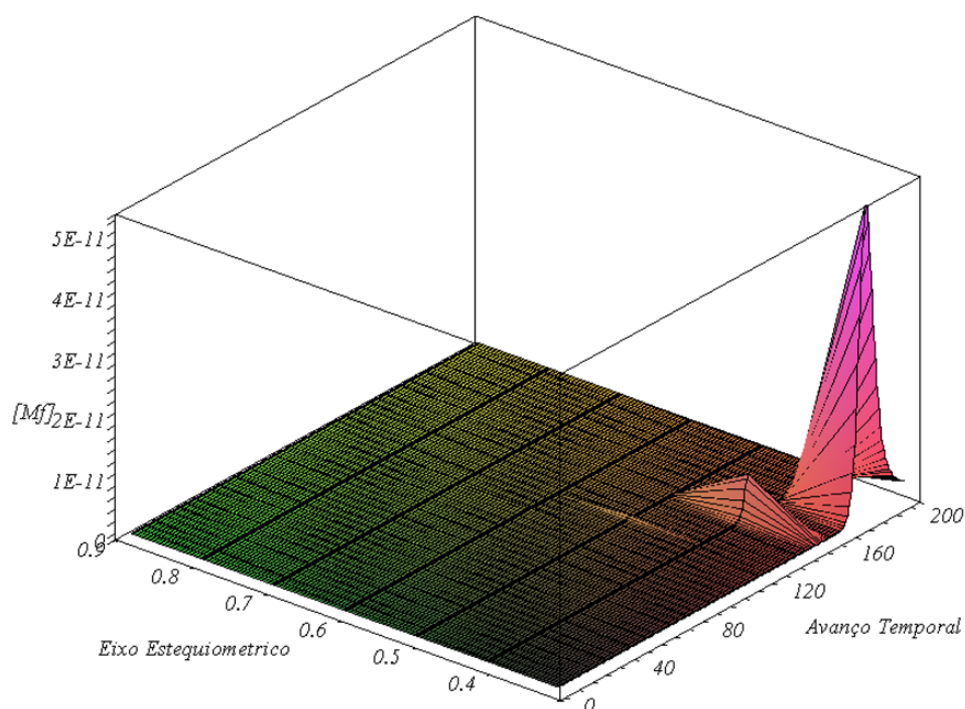


Figura 3.71 Formação e posterior destruição de *Benzantraceno* no processo de combustão de butano em misturas ricas em combustível

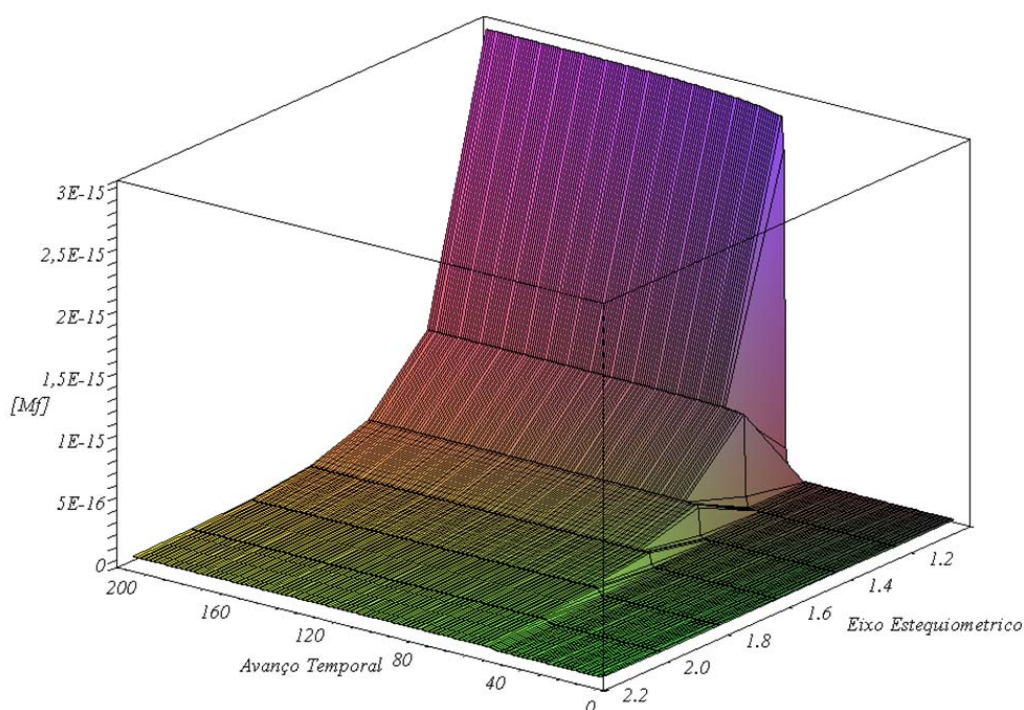


Figura 3.72 Formação e posterior destruição de *Benzofluoranteno* no processo de combustão de butano em misturas ricas em comburente.

Os gráficos das espécies PAH foram feitos em duas partes. A primeira, mostrando resultados para misturas partindo da composição estequiométrica e avançando em direção de

misturas ricas em comburente e a segunda, na região de misturas pobres em comburente. A **Figura 3.70** e **Figura 3.71** apresentam a evolução de um dos PAH escolhidos da base de dados do mecanismo cinético, o *Benzantraceno*, e pode-se apreciar que também a evolução desta espécie química, acompanha o comportamento do período de indução da mistura. Além disto, esta espécie química participa do processo de combustão como sendo um produto intermediário.

Já o Benzo fluoranteno deixa de ser um intermediário e passa a ser um produto da combustão como pode se apreciar na **Figura 3.72** e na **Figura 3.73**.

A formação de Benzo fluoranteno também acompanha o período de indução, colocando em evidência o nível térmico que ele precisa para poder se formar. Porém, ressalta-se que para ambos os PAH's estudados as concentrações situam-se abaixo de 5 a 10 ppm, sendo então extremamente baixas. Não é certo o impacto destas concentrações sobre a vida humana ou animal.

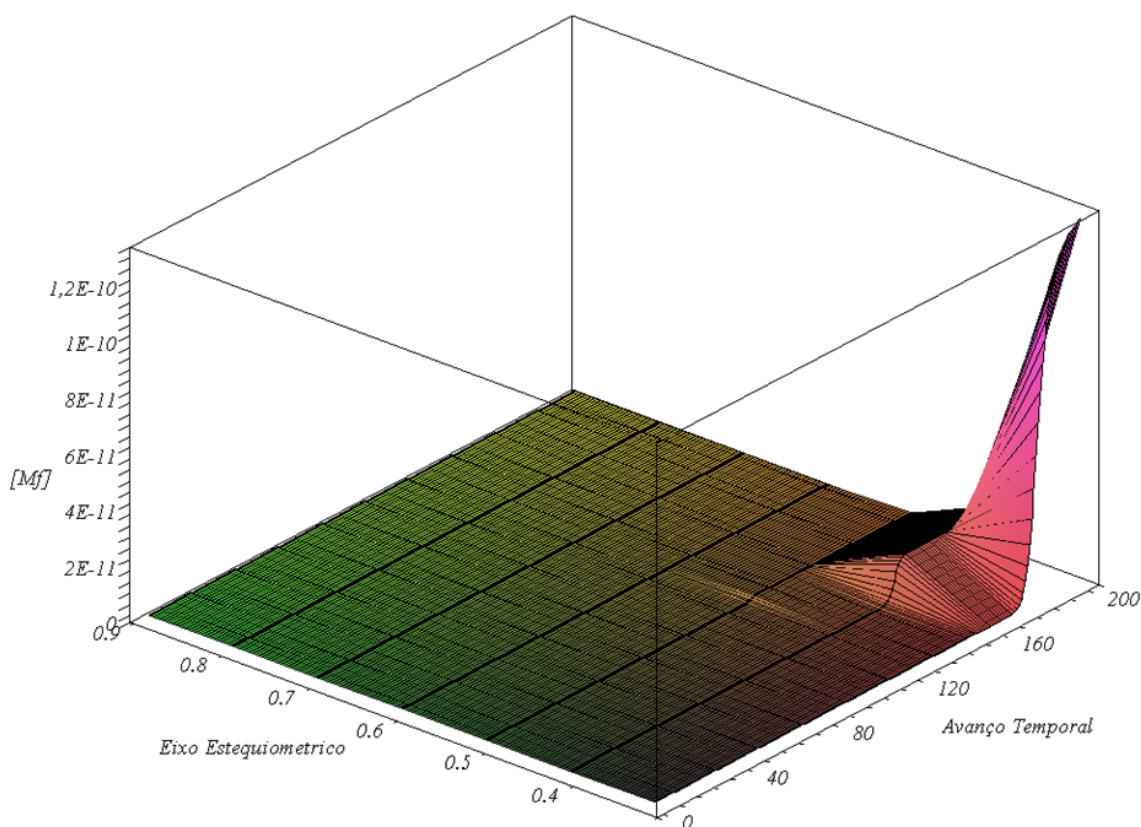


Figura 3.73 Formação e posterior destruição de Benzo fluoranteno no processo de combustão de butano em misturas ricas em combustível.

Aqui termina-se a análise do comportamento de sistemas zero-dimensionais e passa-se à análise de sistemas uni-dimensionais, ou seja, chamas pré-misturadas. Somente chamas

laminares de deflagração a pressão constante são estudadas. Estas chamas formam o núcleo de dados mínimos necessários para estudos de processos de combustão para escoamentos laminares e também os turbulentos no regime de “Flamelets”. A principal diferença dos problemas unidimensional e zero-dimensional é o tempo de residência das espécies químicas na região da chama e os efeitos das propriedades de transporte em modificar as concentrações locais e temperaturas locais na chama.

Capítulo 4 .

Chamas.

4.1 Ondas de Combustão Unidimensionais.

Na análise de processos de combustão de misturas gasosas de combustível-comburente pré-misturadas é útil considerar algumas situações simplificadas nas quais as características básicas do processo possam ser examinadas. Uma situação destas é uma explosão homogênea, na qual uma rápida reação química ocorre uniformemente através da mistura reagente. A explosão homogênea é um processo de combustão unidimensional, no qual a dimensão relevante é o tempo. Neste trabalho isto foi chamado de modelo zero-dimensional.

Outro tipo destes processos é a propagação de uma onda de combustão unidimensional estável, na qual a combustão ocorre por meio de uma frente de propagação que se movimenta com velocidade estável através da mistura reagente. São de particular interesse as propriedades do gás depois da onda (produtos de combustão) e a velocidade de propagação da onda. Estas últimas são tratadas neste capítulo. Após uma breve descrição da teoria clássica de chamas unidimensionais, são apresentados resultados de chama plana laminar, não adiabática, para metano, propano e acetileno obtidas com o mecanismo de KONNOV.

4.2 Análise de Ondas de Combustão Unidimensionais.

É conveniente, no princípio, realizar uma análise simples. Mais adiante serão feitas análises de maior complexidade e com bases teóricas e analíticas mais formais, que apresentem de forma mais adequada o fenômeno físico.

4.2.1 Leis de Conservação.

Na presente análise, a onda de combustão será tratada como plana e será utilizado um sistema de referência fixo na própria onda de forma a tratar o problema como estacionário neste sistema de referência. Serão aplicadas as equações de conservação longe da onda, onde as condições dos gases antes e depois da onda são uniformes.

Longe da onda, todos os efeitos de transporte (condução de calor, tensão viscosa e difusão de massa) são praticamente inexistentes. Considere uma onda de combustão movimentando-se em um tubo de secção transversal constante, com uma velocidade V_w em relação a um sistema inercial de coordenadas fixo, como mostrado na **Figura 4.1**.

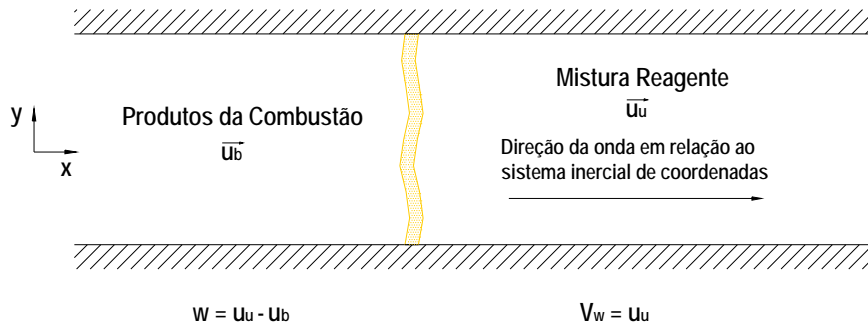


Figura 4.1 Velocidades da onda em um sistema inercial de coordenadas.

Para escoamento unidimensional estável sem transferência de calor à vizinhança, as leis de conservação em base mássica são:

Massa,

$$\rho_u u_u = \rho_b u_b = \frac{\dot{m}}{A} = \dot{m}'' \quad [4-1]$$

Momentum,

$$P_u + \rho_u u_u^2 = P_b + \rho_b u_b^2 \quad [4-2]$$

Energia,

$$h_u + \frac{1}{2} u_u^2 = h_b + \frac{1}{2} u_b^2 \quad [4-3]$$

onde a entalpia específica total, assumindo comportamento de gás ideal, é dada por

$$h = \sum_{i=1}^n Y_i \left\{ \left[h_i(T) - h(T_{ref}) \right]_{Sensivel} + \Delta_f H_i(T_{ref}) \right\} \quad [4-4]$$

onde Y_i é a fração mássica da espécie i (reagente ou produto).

A equação de estado para a fração reagida dos gases (após a onda de combustão) é dada por

$$P_b = \rho_b R_b T_b \quad [4-5]$$

onde

$$R_b = \left[\frac{R}{M_b} \right] \quad [4-6]$$

e M_b é o peso molecular dos gases queimados. Uma equação semelhante se aplica à mistura não reagida.

Definindo o calor de reação como

$$\Delta H_R = \sum_{i=1}^n (Y_i' - Y_i) \Delta_f H_i(T_{ref}) = -q \quad [4-7]$$

a equação da conservação da energia pode ser reescrita como:

$$h_{u,Sensivel} + \frac{1}{2}u_u^2 + q = h_{b,Sensivel} + \frac{1}{2}u_b^2 \quad [4-8]$$

Agora se tem um sistema de quatro equações independentes envolvendo sete variáveis: duas velocidades (u_u , u_b), duas massas específicas (ρ_u , ρ_b) e duas condições de temperatura e pressão (as outras duas são condições de contorno). Da temperatura e pressão finais, a composição dos produtos e as suas propriedades podem ser determinadas do equilíbrio termoquímico.

4.2.2 Linha de Rayleigh.

Combinando as equações de conservação de massa [4.1] e momentum [4.2] pode-se obter a seguinte relação:

$$P + (\dot{m}'')^2 \frac{1}{\rho} = \text{Constante} \quad [4-9]$$

Aplicando esta equação através da onda de combustão obtém-se:

$$(\rho_u u_u)^2 = \left[\frac{\frac{P_b - P_u}{1} - \frac{1}{\rho_b}}{\frac{1}{\rho_u}} \right] = (\dot{m}'')^2 \quad [4-10]$$

A equação anterior é uma representação da linha de Rayleigh. Note que a equação da linha de Rayleigh não envolve a equação de estado, porém, esta equação define uma relação linear entre a pressão e o volume específico, cujo coeficiente angular é negativo e equivale ao

quadrado do fluxo mássico por unidade de área definido na equação de conservação da massa [4.1]. O quociente entre as pressões e os volumes específicos na equação [4.10] deve fornecer um número real e positivo.

Porem, a relação de Rayleigh indica que uma onda de combustão não pode incrementar (ou diminuir) a pressão e o volume específico simultaneamente. Desta forma, em um gráfico de Pressão versus Volume Específico podem ser eliminados dois dos quatro quadrantes que são centrados nas características do estado inicial da mistura reagente. Os dois quadrantes restantes podem ser caracterizados em termos gerais. Isto é mostrado na **Figura 4.2**, para um valor fictício (constante) de fluxo de massa.

O quadrante superior esquerdo é formado por ondas de compressão, já que o estado final da pressão é elevado e o estado final do volume específico é reduzido; este tipo de ondas de combustão são chamadas de detonações. De forma inversa, no quadrante inferior direito o estado final da pressão é menor do que o inicial e o volume específico é incrementado. As ondas de combustão nesta região são chamadas de deflagrações.

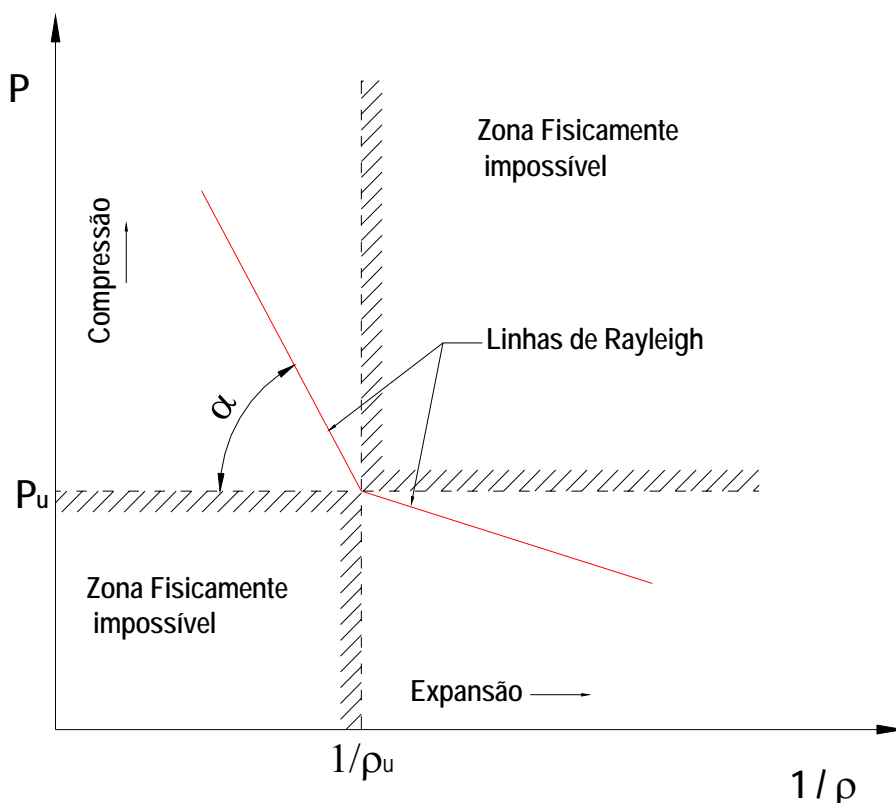


Figura 4.2 Diagrama Pressão – Volume específico.

A equação [4.10] pode ser reescrita para determinar a velocidade da onda de combustão, da seguinte forma,

$$u_u = V_w = \frac{1}{\rho_u} \left[\frac{P_b - P_u}{\frac{1}{\rho_u} - \frac{1}{\rho_b}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad [4-11]$$

Esta relação fornece uma escala geométrica usada comumente para a velocidade da onda no plano P - v . Como é mostrado na **Figura 4.2**, o argumento da raiz quadrada na equação [4.11] é igual à tangente do ângulo α ; conseqüentemente,

$$V_w = \left[(\tan \alpha)^{\frac{1}{2}} \right] \left(\frac{1}{\rho_u} \right) \quad [4-12]$$

Esta relação pode ser aplicada a cada quadrante que contém soluções físicas, seja para detonações ou deflagrações. Combinando a equação [4.11] com a equação de conservação de massa [4.1] resulta,

$$u_b = \left[(\tan \alpha)^{\frac{1}{2}} \right] \left(\frac{1}{\rho_u} \right) \quad [4-13]$$

Desta forma, a velocidade dos gases queimados (produtos de combustão), em relação ao tubo é,

$$w = u_u - u_b = \left[\left(\frac{1}{\rho_u} - \frac{1}{\rho_b} \right) (P_b - P_u) \right]^{\frac{1}{2}}. \quad [4-14]$$

Este resultado é mais acessível em termos físicos quando a escala se dá em relação à velocidade da onda, da seguinte forma,

$$\frac{w}{V_w} = 1 - \left(\frac{\rho_u}{\rho_b} \right) \quad [4-15]$$

Já que as detonações são ondas de compressão, $\rho_b > \rho_u$, e os produtos movimentam-se na direção da propagação da onda. No entanto, nas deflagrações, $\rho_b < \rho_u$, é os gases produtos da combustão expandem-se, afastando-se da onda de combustão.

4.2.3 Relação de Rankine-Hugoniot.

A equação da energia pode se reescrita em termos das pressões e volumes específicos. Primeiro, assume-se calores específicos constantes, e desta forma $(h_{b,sensível} - h_{u,sensível}) = C_p(T_b - T_u)$. Logo se substituem os calores específicos em termos de γ (relação de calores específicos) e eliminam-se as temperaturas usando a equação de estado para gases ideais. A partir daí obtém-se

$$q = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \left[\frac{P_b}{\rho_b} - \frac{P_u}{\rho_u} \right] - \frac{1}{2} (u_u^2 - u_b^2) \quad [4-16]$$

As velocidades são eliminadas ao introduzir a equação do momentum [4.2], e obtém-se

$$q = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \left[\frac{P_b}{\rho_b} - \frac{P_u}{\rho_u} \right] - \frac{1}{2} (P_b - P_u) \left[\frac{1}{\rho_u} - \frac{1}{\rho_b} \right]. \quad [4-17]$$

A equação [4.17] é uma das formas da relação de Rankine-Hugoniot, e define uma hipérbole retangular no plano P - v .

As restrições para todas as leis de conservação foram transformadas em duas relações: a linha de Rayleigh e a relação de Rankine-Hugoniot. A linha de Rayleigh é uma combinação das equações de conservação de massa e momentum, é independente do calor liberado e pode ser aplicada para qualquer gás. A curva de Rankine-Hugoniot, não obstante, está baseada na conservação da energia e sua localização no plano P - v depende do valor de q .

Para misturas não reagentes, $q = 0$ e a curva de Rankine-Hugoniot passa através do estado inicial. Para misturas reagentes, $q > 0$ (exotérmicas) e a curva é deslocada para cima e para a direita. Estas duas curvas são mostradas na **Figura 4.3**. Também se mostra uma linha típica de Rayleigh. Já que estas duas curvas expressam as leis de conservação, o estado final

associado a um estado inicial é determinado pelas interseções das duas curvas (Rankine-Hugoniot e Rayleigh).

O coeficiente angular da linha de Rayleigh conectando os estados final e inicial determina a velocidade da onda. Pode-se examinar esta situação para uma onda de expansão (deflagração) correspondente ao ramo inferior da curva de Rankine-Hugoniot na **Figura 4.3**, conforme mostra-se a seguir.

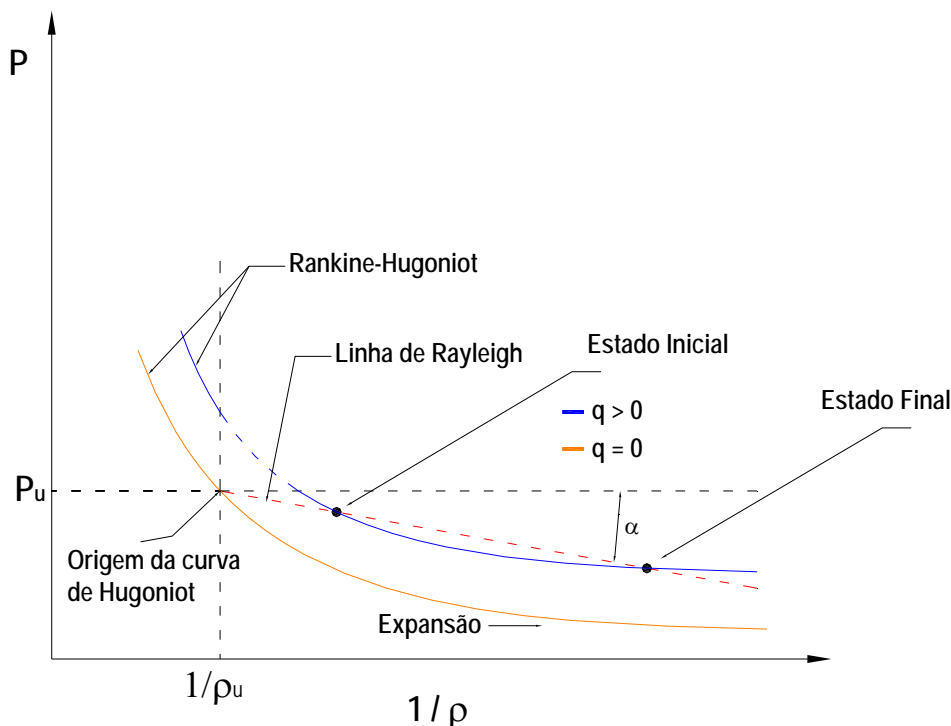


Figura 4.3 Curvas de Rankine-Hugoniot e linha de Rayleigh em um processo de deflagração.

4.3 Velocidade de Chama e Estrutura da Chama.

A propagação de uma chama laminar unidimensional em uma mistura combustível-comburente é o fenômeno de combustão mais simples, para o qual, a energia cinética e o transporte por difusão de energia e espécies químicas têm um papel fundamental.

A **Figura 4.4** mostra as linhas de Rayleigh e Rankine-Hugoniot no diagrama $P - v$. Anteriormente se viu que o coeficiente da linha de Rayleigh está relacionado com a velocidade de propagação da onda relativa à mistura reagente. Para uma deflagração, sua velocidade de onda é chamada velocidade de chama laminar.

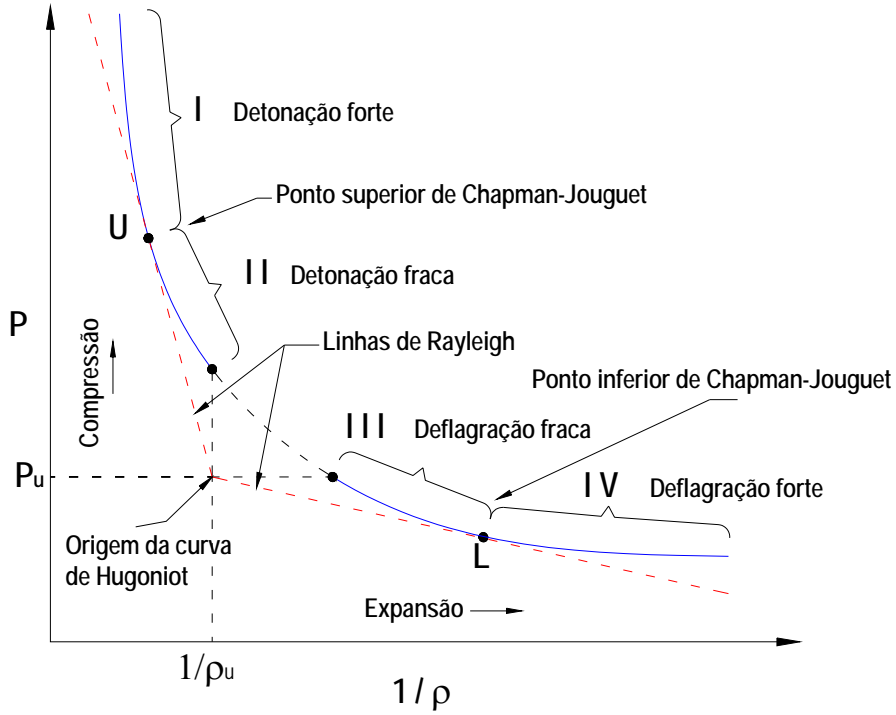


Figura 4.4 Curvas de Rankine-Hugoniot e Rayleigh para uma onda de combustão unidimensional.

Reescrevendo a conservação do momentum como,

$$\frac{dP}{d\vartheta} = -\left(\frac{\dot{m}}{A}\right) = -(\rho_u u_u)^2 = -(\dot{m}'')^2 \quad [4-18]$$

a velocidade de chama laminar pode ser escrita como,

$$u_u = -\left(\frac{1}{\rho_u}\right)\left(\frac{dP}{d\vartheta}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad [4-19]$$

Já que o coeficiente angular da linha de Rayleigh de deflagração é muito menor que o coeficiente angular da linha de Rayleigh de detonação (ver **Figura 4.3**), a velocidade de uma deflagração é muito menor que a velocidade de uma detonação.

Para uma chama de combustão é necessário examinar a magnitude da queda de pressão para avaliar se é suficientemente pequena para ser negligenciada. Se a pressão pode ser assumida aproximadamente constante, então isto reduz o número de equações, devido a que a equação de momentum se reduz a $P = \text{Constante}$.

Para uma onda de combustão estável e unidimensional a equação de conservação da massa torna-se (x é a coordenada sobre a chama),

$$\frac{d(\rho u)}{dx} = 0 \Rightarrow (\dot{m}''') = \rho u = \text{Constante} \quad [4-20]$$

A equação da conservação do momentum desprezando efeitos viscosos e forças de corpo é,

$$\frac{dP}{dx} + \rho u \left(\frac{du}{dx} \right) = 0 \quad [4-21]$$

Aplicando estas equações para estimar a queda de pressão através da chama, tem-se

$$\Delta P = -\rho u \left(\frac{\Delta u}{\Delta x} \right) \Delta x = \rho_u u_u \Delta u = \rho_u u_u (u_b - u_u) \quad [4-22]$$

$$\Delta P = -\rho_u u_u^2 \left(\frac{u_b}{u_u} - 1 \right) = \rho_u u_u^2 \left(\frac{\rho_u}{\rho_b} - 1 \right) \quad [4-23]$$

Da equação de estado para gases ideais,

$$\frac{\rho_u}{\rho_b} = \left(\frac{P_u}{P_b} \right) \left(\frac{R_b}{R_u} \right) \left(\frac{T_b}{T_u} \right) \quad [4-24]$$

Observando que a variação entre P_u e P_b e entre R_b e R_u é muito menor que a variação entre T_b e T_u ,

$$\frac{\rho_u}{\rho_b} \sim \frac{T_b}{T_u} \quad [4-25]$$

e, deste modo,

$$\Delta P \sim -\rho_u u_u^2 \left(\frac{T_b}{T_u} - 1 \right) \quad [4-26]$$

Valores típicos da velocidade de chama laminar para misturas de hidrocarbonetos-ar em condições ambiente estão na faixa de 15-40 cm/s. Valores típicos de T_b/T_u estão na faixa de 5-7, e um valor comum da massa específica da mistura reagente é $\rho_u = 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ (BOWMAN e RAGLAND, 1999). Sendo assim, valores típicos para a queda de pressão estão na ordem de $-\Delta P \sim (0.1 - 1) \text{ N/m}^2 = (10^{-6} - 10^{-5}) \text{ atm}$. Desta forma é razoável negligenciar a queda de pressão através da chama de deflagração

4.3.1 Aproximação de Zeldovich e Frank-Kamenetsky.

Muitas das discussões em propagação de chamas concernem ao caso da onda plana de combustão adiabática laminar. Embora tais discussões não possam ser aplicadas diretamente aos sistemas práticos de combustão, é possível fazer uso de conceitos e resultados para prever a performance e estabilidade em um volume elementar, no qual os reagentes são pré-misturados e a razão estequiométrica dos gases não queimados é uniforme através do volume. Este é o fundamento dos modelos de “*flamelet*” para a combustão turbulenta

A situação com análise mais simples consiste em aproximar a cinética química como uma reação global em um único passo. A propagação é assumida como sendo “térmica” isto é, principalmente pelo transporte de calor da zona de reação para os gases ainda sem queimar.

A **Figura 4.5** mostra esquematicamente a distribuição de temperatura e concentração de um processo de combustão adiabático representado por uma onda plana em regime laminar. Uma parcela do calor gerado na zona de reação se difunde em direção contrária ao escoamento gerando uma zona de pré-aquecimento para a mistura que está escoando em direção da zona de reação.

Na zona de pré-aquecimento, um elemento de massa ganha mais calor por condução dos elementos de massa à jusante do que a perda de calor para os elementos de massa a montante. A curva de temperatura é convexa em relação à abscissa.

No ponto de inflexão onde a zona de reação começa, os elementos de massa à montante perdem mais calor do que ganham, mas a temperatura sofre um incremento devido ao calor da reação exotérmica. Já na fronteira onde os gases estão saindo da zona de reação, completamente queimados, a concentração de um dos reagentes é mínima (ou zero) e a curva de temperatura atinge um patamar estabilizando-se.

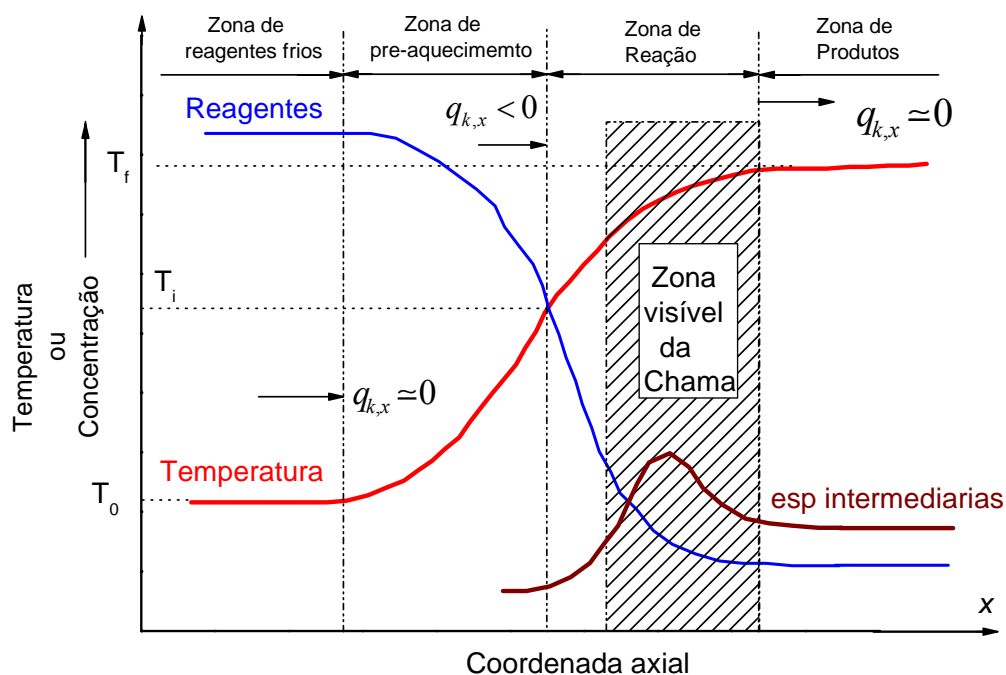


Figura 4.5 Distribuições de temperatura e concentração numa onda plana de combustão adiabática

Correspondente ao perfil de temperatura, o divergente do fluxo de calor,

$$-\frac{d}{dx}(q_{k,x}) = \frac{d}{dx}\left(k \frac{dT}{dx}\right) \quad [4-27]$$

terá um sinal positivo na zona de pré-aquecimento e sinal negativo na zona de reação. A expansão térmica devido ao rápido incremento na temperatura toma lugar em direção perpendicular ao escoamento.

Os fluxos de espécies químicas comportam-se de maneira oposta. Na zona de pré-aquecimento a concentração decai por difusão, enquanto que na zona de reação tem uma rápida depleção devido à reação química.

Nestas condições de estado estável o número de moles de algum componente do gás em um elemento de volume é constante com o tempo. Massa de algum componente é transportada para dentro e para fora do elemento de volume por convecção e difusão.

O único processo que pode causar a formação ou destruição de espécies é a reação química e, portanto,

$$\frac{d}{dx} [n_i (u + V_i)] = \dot{r}_i \quad [4-28]$$

onde n_i é o número de moles do componente i , u é a velocidade do escoamento, V_i é a velocidade de difusão do componente i , e \dot{r}_i é a taxa de variação de n_i devido à reação. Massa não pode ser criada nem destruída pela reação química, por isso,

$$\sum M_i \dot{r}_i = 0 \quad [4-29]$$

onde M_i é a massa molar do componente i . Quando a conservação da massa de espécies químicas é somada sobre todos os componentes, obtém-se a conservação da massa total como,

$$\frac{d(\rho u)}{dx} = 0 \quad [4-30]$$

Quando integrada de $x \rightarrow -\infty$ a $x \rightarrow \infty$, obtém-se

$$\rho u = \rho_u U_u = \dot{m} \quad [4-31]$$

onde \dot{m} é o fluxo de massa por unidade de área.

A equação da energia para um volume unitário na onda pode se escrita como,

$$\frac{d}{dx} \left(k \frac{dT}{dx} \right) - c_p \rho_u U_u \frac{dT}{dx} + \dot{Q} = 0 \quad [4-32]$$

onde \dot{Q} é o calor gerado por unidade de volume por unidade de tempo.

As equações de cinética química, conservação de massa de espécies químicas e equação de energia podem resolvidas após se introduzir as apropriadas condições de contorno para o fluxo de massa, e desta forma, para a velocidade de propagação da onda. Na fronteira onde os gases estão saindo da zona de reação, completamente queimados, os gradientes de temperatura, concentração e taxa de reação tendem a zero, e na entrada da zona de pré-aquecimento uma condição artificial tem que ser introduzida na forma de uma “temperatura de ignição”. A solução das equações diferenciais fornece o fluxo de massa como um “autovalor” e as distribuições de temperatura e concentrações podem ser determinadas a partir da integração das equações.

Uma solução aproximada da equação da energia foi desenvolvida por Zeldovich e Frank-Kamenetsky (ZELDOVICH, 1985; BEER, 1972),

$$U_u \equiv S_u = \frac{\left(2k \int_{T_u}^{T_b} \dot{Q} dT \right)^{\frac{1}{2}}}{c_p \rho_u (T_b - T_u)} \quad [4-33]$$

na qual, U_u é a velocidade de propagação em regime estável, referida ao estado não queimado dos gases, denominada velocidade da chama laminar.

4.3.2 Formulação Unidimensional do PREMIX.

O programa PREMIX do CHEMKIN utiliza as seguintes equações aplicadas a um processo de propagação de chama unidimensional estável e isobárico:

Continuidade,

$$\dot{m} = \rho u A \quad [4-34]$$

Energia,

$$\dot{m} \frac{dT}{dx} - \frac{1}{c_p} \frac{d}{dx} \left(\lambda A \frac{dT}{dx} \right) + \frac{A}{c_p} \sum_{k=1}^{K_g} \dot{\omega}_k h_k M_k = 0 \quad [4-35]$$

Espécies,

$$\dot{m} \frac{dY_k}{dx} + \frac{d}{dx} (\rho A Y_k V_k) - A \dot{\omega}_k M_k = 0 \quad (k = 1, \dots, K_g) \quad [4-36]$$

Equação de Estado,

$$\rho = \frac{P \bar{M}}{RT} \quad [4-37]$$

Nestas equações, x denota a coordenada espacial axial à chama, \dot{m} é o fluxo de massa, T é a temperatura, Y_k é a fração mássica da espécie k , P é a pressão, u é a velocidade do escoamento, ρ é a massa específica, M_k é o peso molecular da espécie k , \bar{M} é o peso molecular médio da mistura, R é a constante universal dos gases, λ é a condutividade térmica da mistura, c_p é o calor específico a pressão constante da mistura, $\dot{\omega}_k$ é a taxa molar de

produção por reação química da espécie k por unidade de volume, h_k é a entalpia específica da espécie k , V_k é a velocidade de difusão da espécie k e A é a área da seção transversal na saída do tubo, contornando a chama normalizada pela área do queimador.

A taxa líquida de produção por reação química de cada espécie $\dot{\omega}_k$ é o resultado da diferença das taxas de produção e destruição calculadas na discretização espacial (ponto a ponto) do mecanismo cinético fornecido para o programa (ver seção 3.6). Na equação de conservação da massa das espécies química, a velocidade de difusão é calculada por,

$$V_k = \mathcal{G}_k + v_k \quad [4-38]$$

O termo de velocidade de difusão é obtido de uma formulação de Stefan-Maxwell,

$$\mathcal{G}_k = \frac{1}{X_k \bar{M}} \sum_{j \neq k}^{K_g} M_j D_{k,j} d_j \quad [4-39]$$

onde \bar{M} é a massa molar média, M_j é a massa molar da espécie j , e o potencial de difusão generalizado d_j é definido como,

$$d_j = \nabla X_k + (X_k - Y_k) \frac{1}{P} \nabla P \quad [4-40]$$

A velocidade de difusão térmica é dada por

$$v_k = \frac{D_k^T}{\rho Y_k} \frac{1}{T} \nabla T \quad [4-41]$$

onde D_k^T é o coeficiente de difusão térmica para a espécie k .

Na avaliação das propriedades de transporte para misturas multicomponentes, o PREMIX segue a metodologia descrita por Dixon-Lewis (PREMIX APPLICATION USER MANUAL *apud* Dixon-Lewis, 1968).

Coefficientes de difusão multicomponentes, condutividades térmicas e coeficientes de difusão térmica são calculados através da solução de um sistema de equações envolvendo coeficientes de difusão binários assim como coeficientes de difusão térmica e condutividades térmica das espécies químicas puras.

4.3.3 Chama Plana Pré-misturada Laminar de Metano.

Este tipo de chama tem sido estudado por vários investigadores e na literatura encontra-se uma extensa base de dados com relação aos valores de velocidade de chama em regime laminar, para diferentes composições no eixo estequiométrico. Neste trabalho, foi utilizado o pacote PREMIX do programa CHEMKIN. O pacote PREMIX resolve duas configurações de chama plana laminar: chama plana laminar estável na boca de um queimador e chama se propagando livremente. Aqui, simulou-se a chama plana estável e unidimensional se formando na boca de um queimador, com características de fluxo pré-estabelecidas.

Para os casos simulados, as condições prescritas na boca do queimador foram:

- Número de Reynolds : 56,66
- Velocidade do escoamento : 7,9879 cm/s
- Viscosidade da mistura : 0,00001792 kg/(m s)
- Fluxo mássico per unidade de área : 0,009 g/(cm² s)
- Temperatura inicial : 300 K
- Razão de equivalência : 1.0

O PREMIX assume que a área de saída do queimador tem um centímetro quadrado de seção transversal. Observa-se que a velocidade de chama laminar é imposta e, se as condições fornecidas estiverem dentro dos limites de inflamabilidade, o programa convergirá para uma solução estável.

O mecanismo empregado nesta simulação foi o mecanismo de KONNOV descrito na seção 3.6.6, e tomou-se a composição estequiométrica do sistema metano-ar. A composição do ar foi a mesma adotada para as simulações zero dimensionais no modelo de ignição. O domínio de solução na direção espacial foi de um centímetro a partir da boca do queimador. A malha empregada partiu com seis pontos discretos, espaçados de maneira uniforme.

O programa PREMIX refina a malha sucessivamente nas regiões de máximo gradiente visando a minimização de erros relacionados à malha computacional. Neste caso, o programa finalizou o cálculo numérico convergindo numa solução com 67 pontos. Para a solução da equação da energia utilizou-se o perfil de temperaturas obtido no modelo de ignição usando uma velocidade de chama estimada para transformar t em x como perfil inicial.

A **Figura 4.6** mostra os resultados obtidos do PREMIX para a distribuição de temperatura numa chama plana laminar estável, na boca de um queimador, do sistema metano-ar em composição estequiométrica. Devido à condição de contorno imposta de temperatura prescrita, a distribuição de temperatura cresce a partir de 300 K, independentemente da magnitude do fluxo de calor por condução para a montante do escoamento. Portanto, esta é uma chama que não é adiabática.

A **Figura 4.7** apresenta a evolução axial dos produtos de combustão principais, água, monóxido de carbono, hidrogênio diatômico e dióxido de carbono, além dos reagentes. As frações molares das diferentes espécies apresentam valores com ordens de magnitude bastante diferente. Assim fez-se uma normalização para poder incluí-las todas no mesmo gráfico, e a escala da normalização é dada no lado em cada espécie.

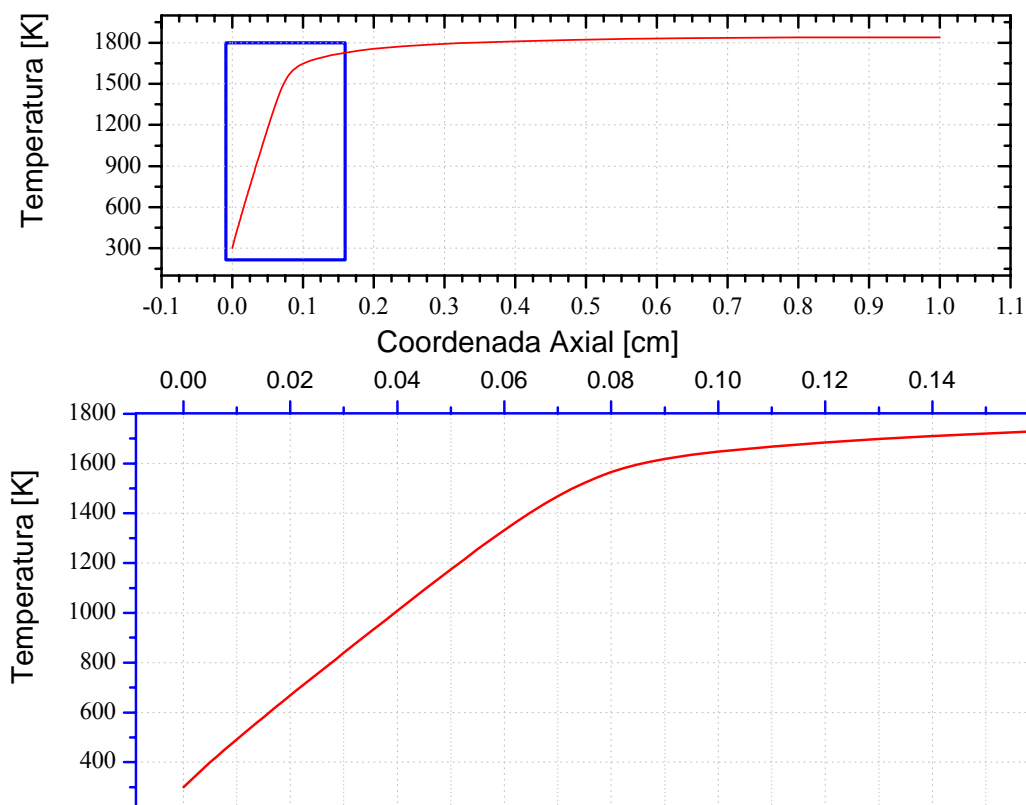


Figura 4.6 Distribuição de temperatura obtida do PREMIX para chama plana do sistema metano-ar em condições estequiométricas.

Na **Figura 4.7** observa-se a separação entre as regiões de formação de hidrogênio e monóxido de carbono e as regiões de formação de água e dióxido de carbono. Comparando a **Figura 4.6** com a **Figura 4.7** percebe-se que a produção de monóxido de carbono e a formação de água estão associadas aos altos gradientes de temperatura. Após, os gradientes na temperatura tornam-se mais suaves, perto do equilíbrio, no qual os produtos de combustão adquirem um nível térmico elevado. Nesta região, o monóxido de carbono é oxidado, contribuindo à formação do dióxido de carbono, e fornecendo uma última liberação de calor na chama na direção axial.

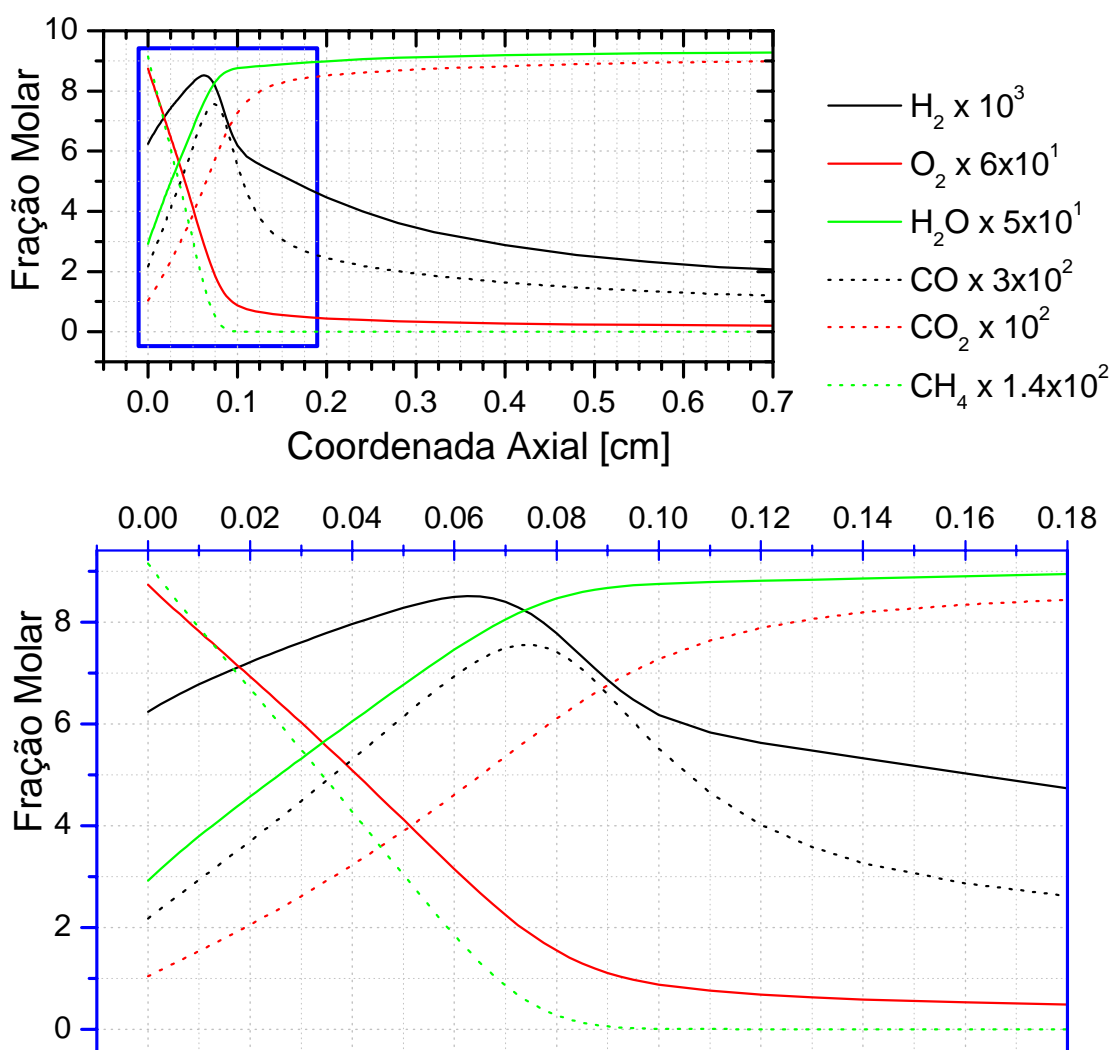


Figura 4.7 Evolução axial das frações molares de combustível e comburente e de algumas espécies químicas para uma mistura metano-ar em condições estequiométricas.

A **Figura 4.8** apresenta a evolução de alguns radicais.

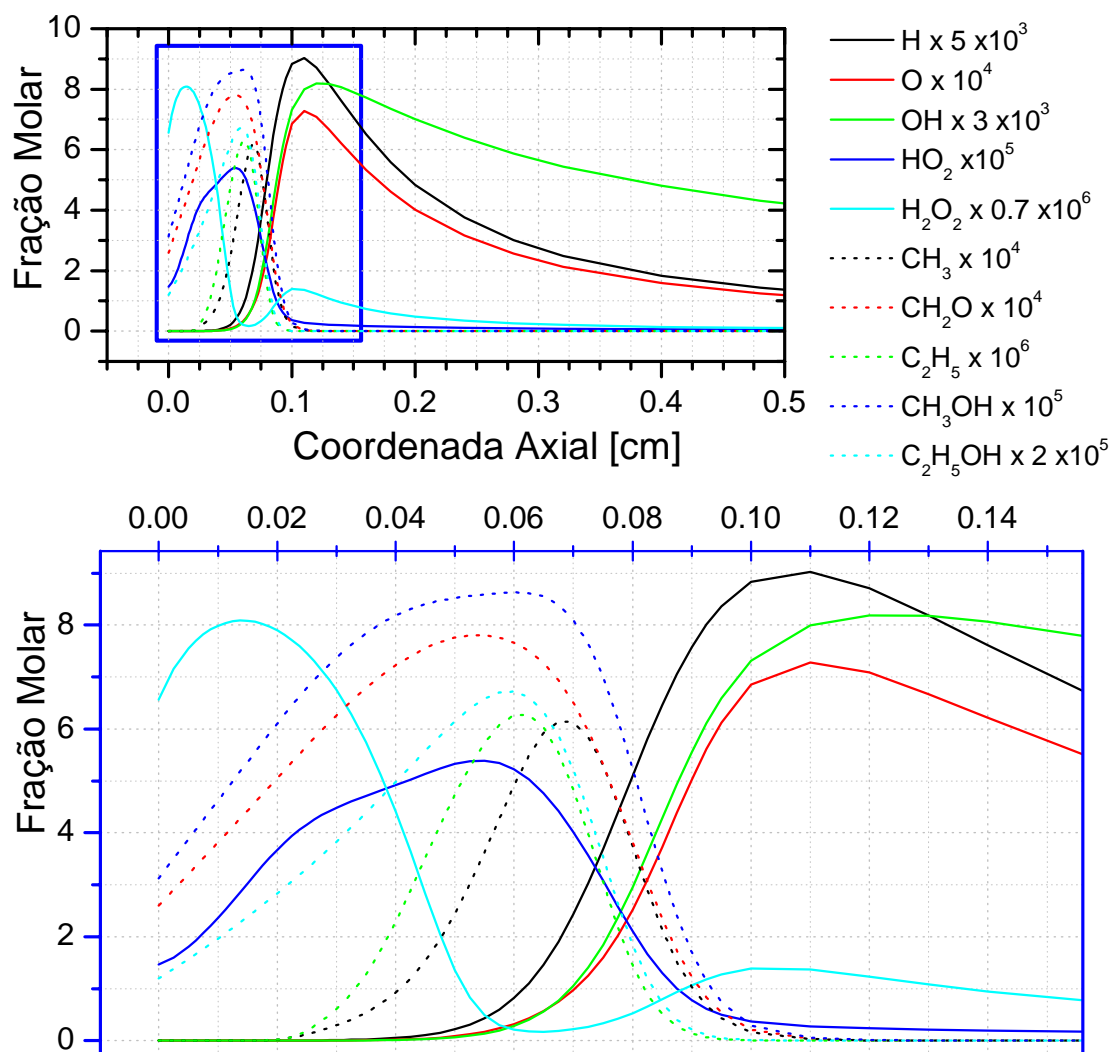


Figura 4.8 Evolução de alguns radicais junto com o peróxido de hidrogênio para o sistema metano-ar em condições estequiométricas.

Na **Figura 4.8** pode se distinguir claramente o metil como espécie intermediária junto com o radical etil. Nesta figura também pode se perceber que assim como no processo de ignição, existe um mecanismo de reação em cadeia, que começa com a formação do peróxido de hidrogênio, passando pela formação e destruição de espécies intermediárias como os radicais metil e etil, o etanol e finalizando com o radical hidroxila.

Pode-se apreciar também que o radical hidroxila junto com os radicais de hidrogênio e oxigênio são os últimos a se formarem e é precisamente a taxa de produção do radical hidroxila a responsável pela combustão auto-sustentável.

Na **Figura 4.9** incluiu-se 5 espécies, das quais duas são radicais, e na ordenada da direita agregou-se o perfil de temperatura como uma linha pontilhada.

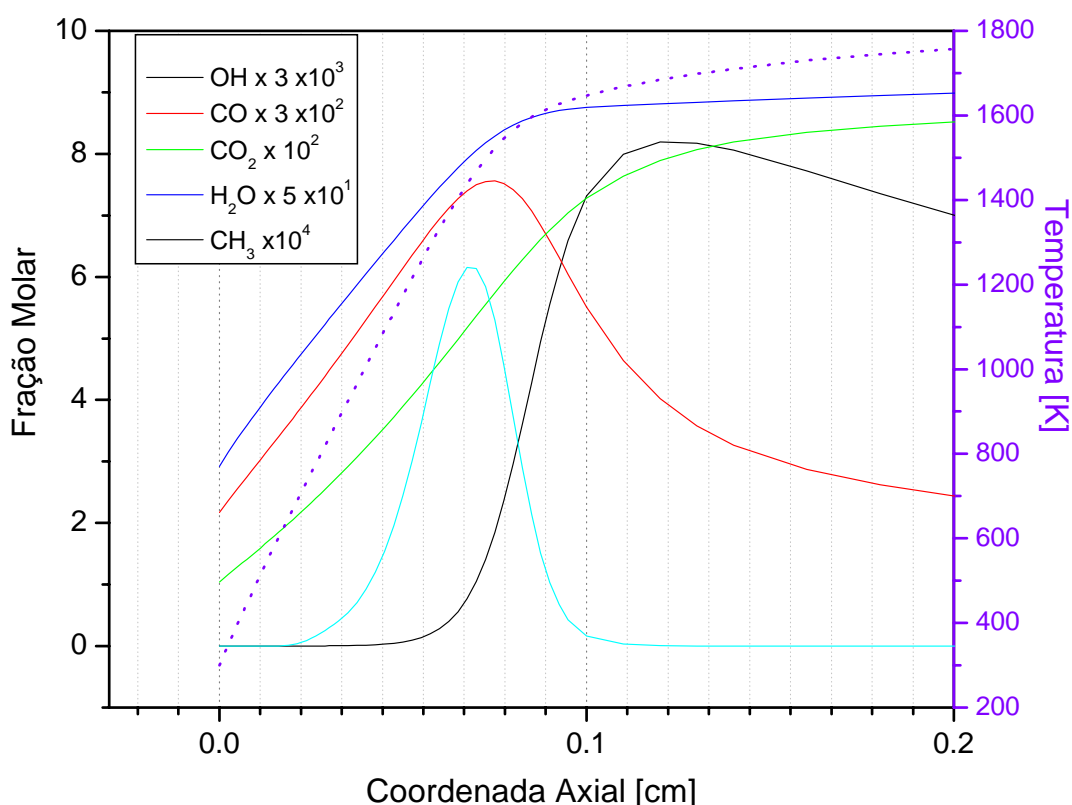


Figura 4.9 Perfil de algumas espécies estáveis e radicais com o perfil de temperatura (linha pontilhada) para a chama plana laminar de metano estável na boca de um queimador.

Na **Figura 4.9** percebe-se que para condições estequiométricas, no caso de chama plana estável, os fortes gradientes de radical hidroxila começam com a destruição do radical metil, acompanhado do nível térmico alto.

Pode se perceber também que os gradientes na concentração de água tornam-se mais suaves conforme há um decaimento na concentração do radical metil. No entanto o monóxido de carbono tende a acompanhar o processo de criação e posterior destruição do radical metil, porém os picos de maiores concentrações do monóxido de carbono e do radical metil estão defasados por uma distância da ordem de $\Delta x \approx 0,1$ mm.

Na **Figura 4.10** apresenta-se o perfil de velocidade obtido no PREMIX para a simulação de uma chama plana estável na saída de um queimador.

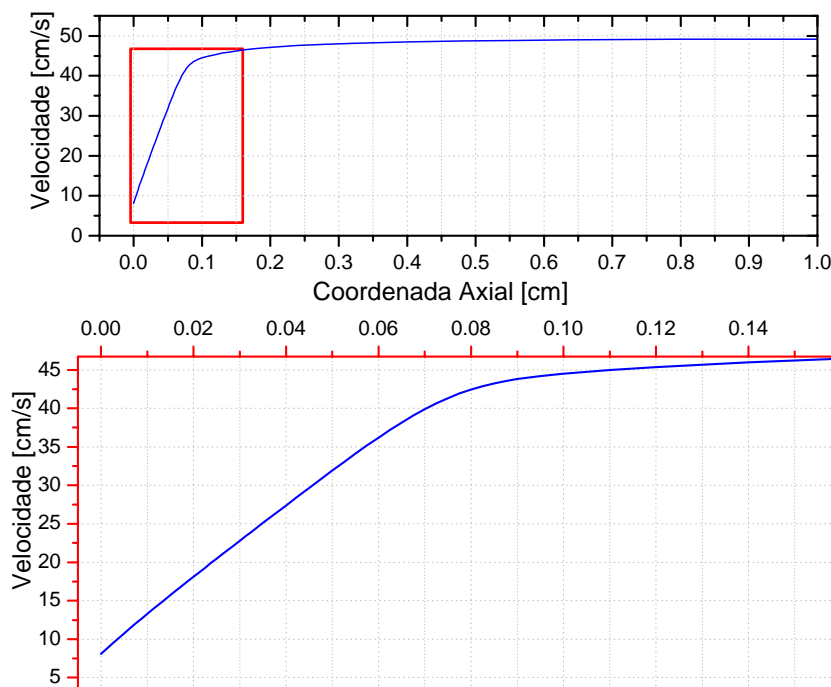


Figura 4.10 Perfil de velocidade para a simulação de chama plana estável laminar de metano na boca de um queimador.

Neste tipo de simulação (chama plana laminar estável na boca de um queimador), o perfil de velocidade é imposto pelo fluxo de massa dado como dado de entrada. Como era de se esperar, observa-se uma aceleração da velocidade a medida que a mistura torna-se mais quente, já que a vazão mássica deve ser conservada. A velocidade máxima atingida é de 45 cm/s revelando uma variação de massa específica maior que 5 vezes. A velocidade de chama laminar nesta situação é da ordem de 8 cm/s.

4.3.4 Chama Plana Pré-misturada Laminar de Acetileno.

No caso do acetileno, obteve-se pouca informação na literatura sobre a cinética da ignição, e menos ainda para chama plana. Autores como GLASSMAN (1996) e WARNATZ (1999) apresentam gráficos do período de indução e de velocidade de chama laminar em função da temperatura inicial do sistema e da razão de estequiometria respectivamente.

Os resultados apresentados a seguir correspondem à composição estequiométrica do sistema acetileno-ar, com o mecanismo cinético de KONNOV, no programa PREMIX do CHEMKIN. No caso do acetileno, a simulação de chama plana foi um pouco mais delicada. Precisou-se modificar alguns parâmetros no arquivo de entrada do PREMIX, como por exemplo, o parâmetro TIME para que o método de NEWTON atinja a convergência.

Assim como no caso do metano, neste tipo de simulações, a velocidade é imposta pelo fluxo de massa imposto como dado de entrada para a solução do problema. Para este caso, as condições na boca do queimador são:

- Número de Reynolds : 201.80
- Velocidade do escoamento : 27.41 cm/s
- Viscosidade da mistura : 0.00001789 kg/(m s)
- Fluxo mássico per unidade de área : 0.032 g/(cm² s)
- Temperatura Inicial : 300 K
- Razão de equivalência : 1.0

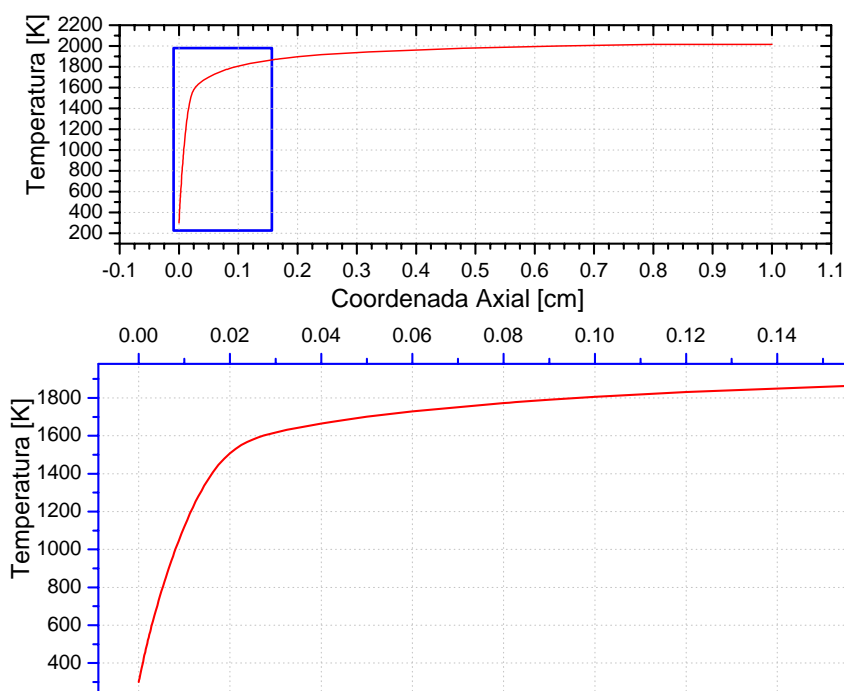


Figura 4.11 Perfil de temperatura numa chama estável laminar de acetileno em condições de mistura estequiométrica.

Como escrito anteriormente, o PREMIX assume uma área de fluxo de um centímetro quadrado. A **Figura 4.11** apresenta o perfil de temperatura para a chama plana laminar estável

de acetileno na boca de um queimador. Novamente, o gradiente de temperatura na região de entrada da chama indica que esta não é uma chama adiabática.

As espécies escolhidas para as figuras foram as mesmas que para o metano, mas a escala da normalização mudou. A **Figura 4.12** apresenta os perfis das espécies estáveis escolhidas.

Na **Figura 4.12** se percebe que a água tende a diminuir a sua concentração logo após que o monóxido de carbono começa a se oxidar. Provavelmente esta diminuição na concentração da água seja produzida por um efeito de dissociação gerado pelo alto nível térmico dos produtos de combustão. Percebe-se que esta provável dissociação ocorre paralela à liberação de calor da oxidação do monóxido de carbono coincidindo com um pequeno aumento na fração molar do hidrogênio diatômico.

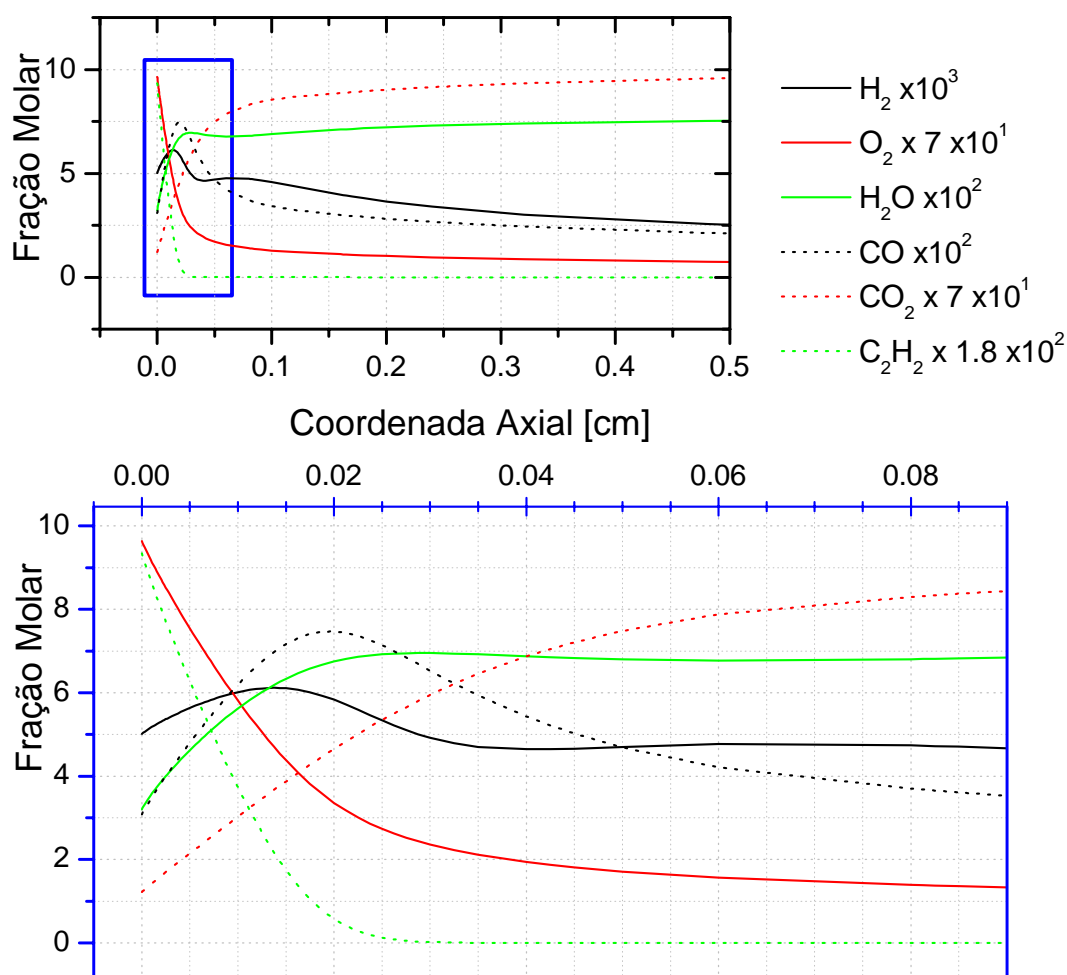


Figura 4.12 Perfis de concentrações de espécies estáveis para chama plana laminar de acetileno na boca de um queimador.

A **Figura 4.13** mostra o perfil de alguns radicais na chama plana estável de acetileno.

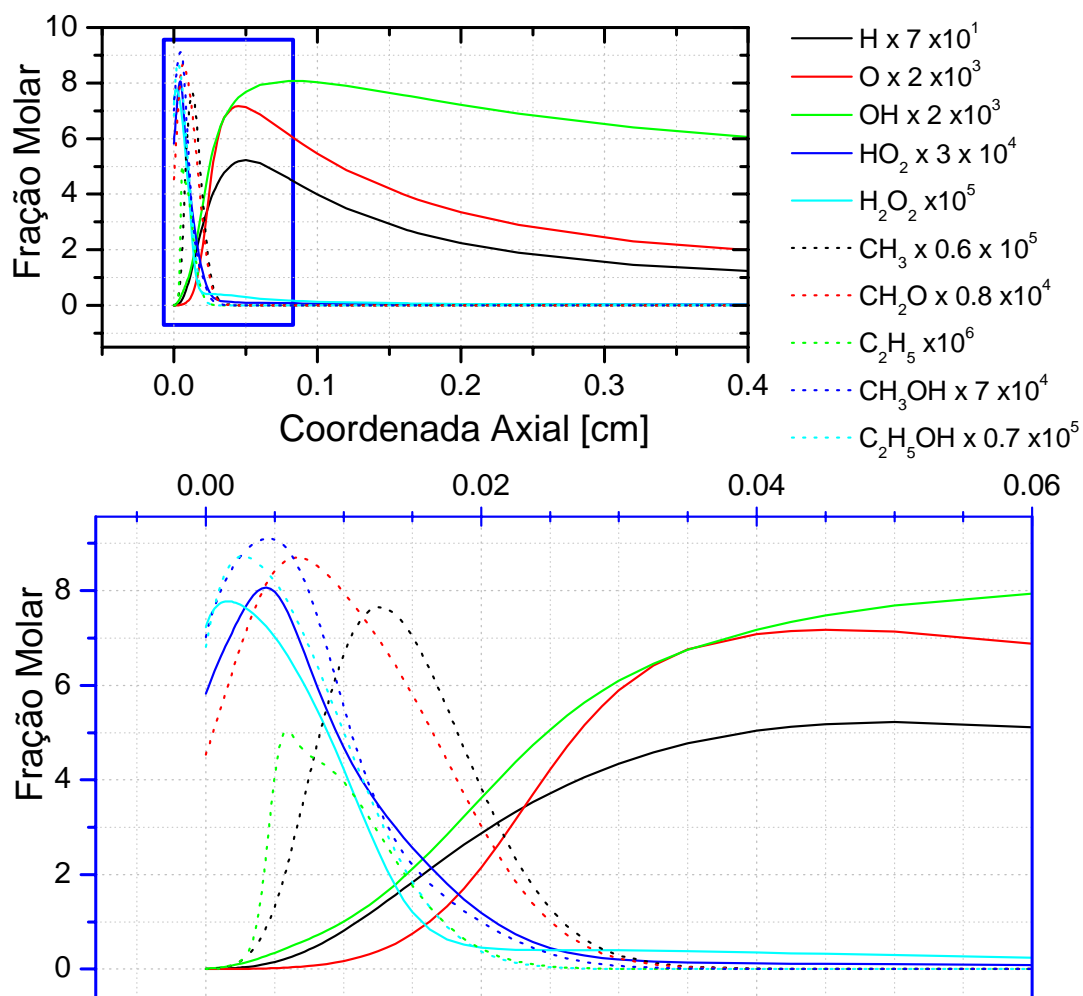


Figura 4.13 Perfis de alguns radicais junto com o peróxido de hidrogênio para a chama plana laminar estável de acetileno em condições estequiométricas.

Pode-se perceber espécies intermediárias como os radicais etil e metil, mas os altos gradientes de radical hidroxila não coincidem, como no caso do metano, com a destruição do metil.

A **Figura 4.14** apresenta a formação de óxidos de nitrogênio na chama de acetileno para as condições da simulação.

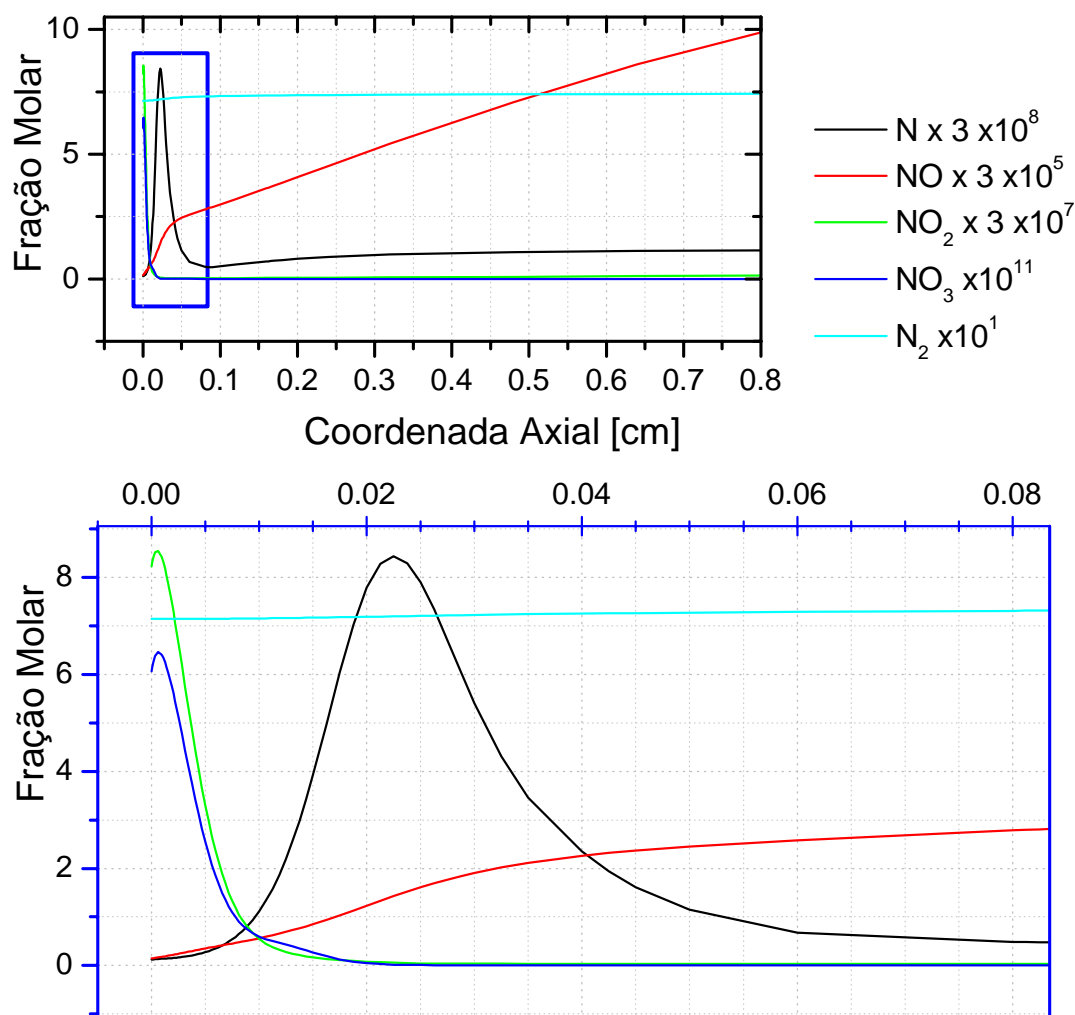


Figura 4.14 Formação e destruição de óxidos de nitrogênio na chama plana de acetileno segundo o mecanismo de KONNOV.

Como descrito anteriormente, dados da cinética química do acetileno são de difícil obtenção e nas diferentes validações do mecanismo de KONNOV não se encontra alguma referência para o acetileno com a qual possa-se comparar os resultados. A **Figura 4.14** fornece a formação e destruição de óxidos de nitrogênio. A **Figura 4.15** apresenta o perfil de velocidade para a chama plana estável de acetileno. A velocidade de chama plana laminar para esta situação simulada é da ordem de 26 cm/s.

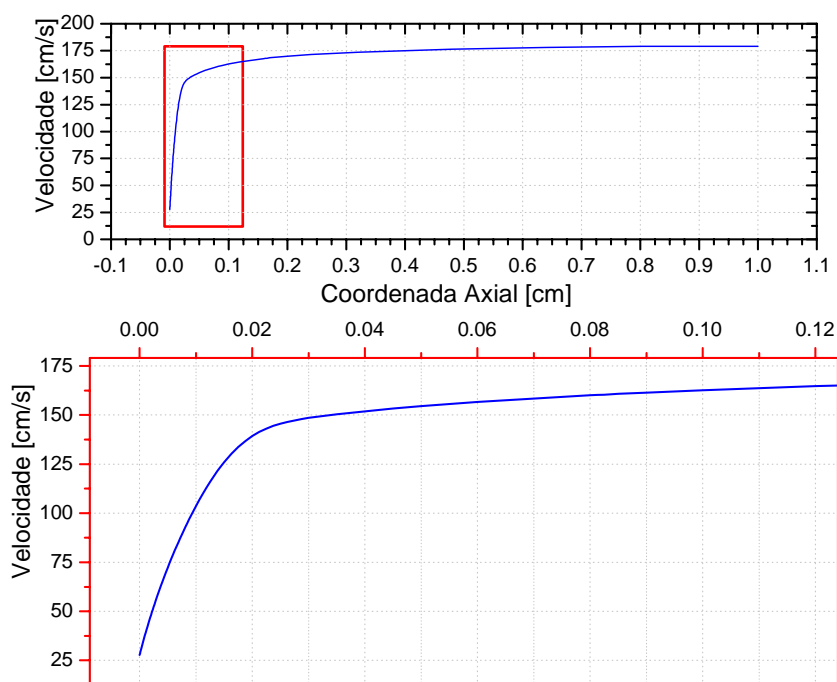


Figura 4.15 Perfil de velocidade na chama plana laminar estável de acetileno na boca de um queimador.

4.3.5 Chama Plana Pré-misturada Laminar de Propano.

O propano apresenta uma estrutura de chama similar ao metano. Comparando as figuras dos perfis de temperatura no caso do metano e acetileno, percebe-se que no acetileno, a chama se posiciona bem mais perto do queimador. No caso do propano, a chama assume uma posição, em relação à boca do queimador, um pouco mais perto do que a chama de metano, e bem mais afastada do que a chama do acetileno.

As condições na boca do queimador são:

- Número de Reynolds : 71.39
- Velocidade do escoamento : 9.99 cm/s
- Viscosidade da mistura : 0.00001896 kg/ (m s)
- Fluxo mássico por unidade de área : 0.012 g/ (cm² s)
- Temperatura Inicial : 300 K
- Razão de equivalência : 1.0

A **Figura 4.16** mostra o perfil de temperatura para a chama plana estável de propano, segundo o mecanismo de KONNOV. Pode-se perceber que os maiores gradientes de temperatura estão até um valor na coordenada axial em torno de $x \approx 0,05$. Novamente, o gradiente de temperatura na região de entrada da chama indica que esta não é uma chama adiabática.

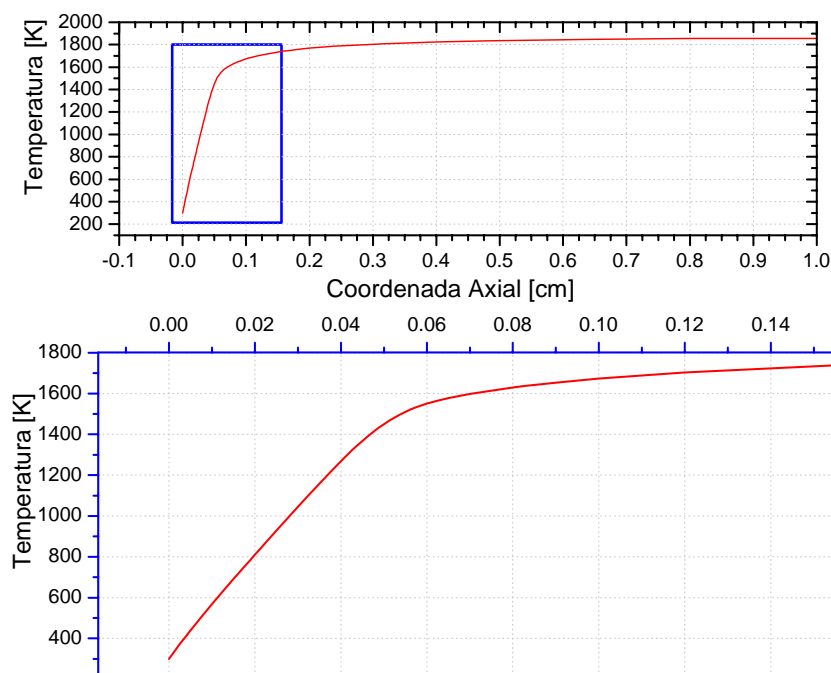


Figura 4.16 Perfil de temperatura numa chama laminar estável de propano, segundo o mecanismo de KONNOV.

A **Figura 4.17** mostra as frações molares de algumas espécies estáveis. Nesta figura percebe-se uma estrutura similar à do metano.

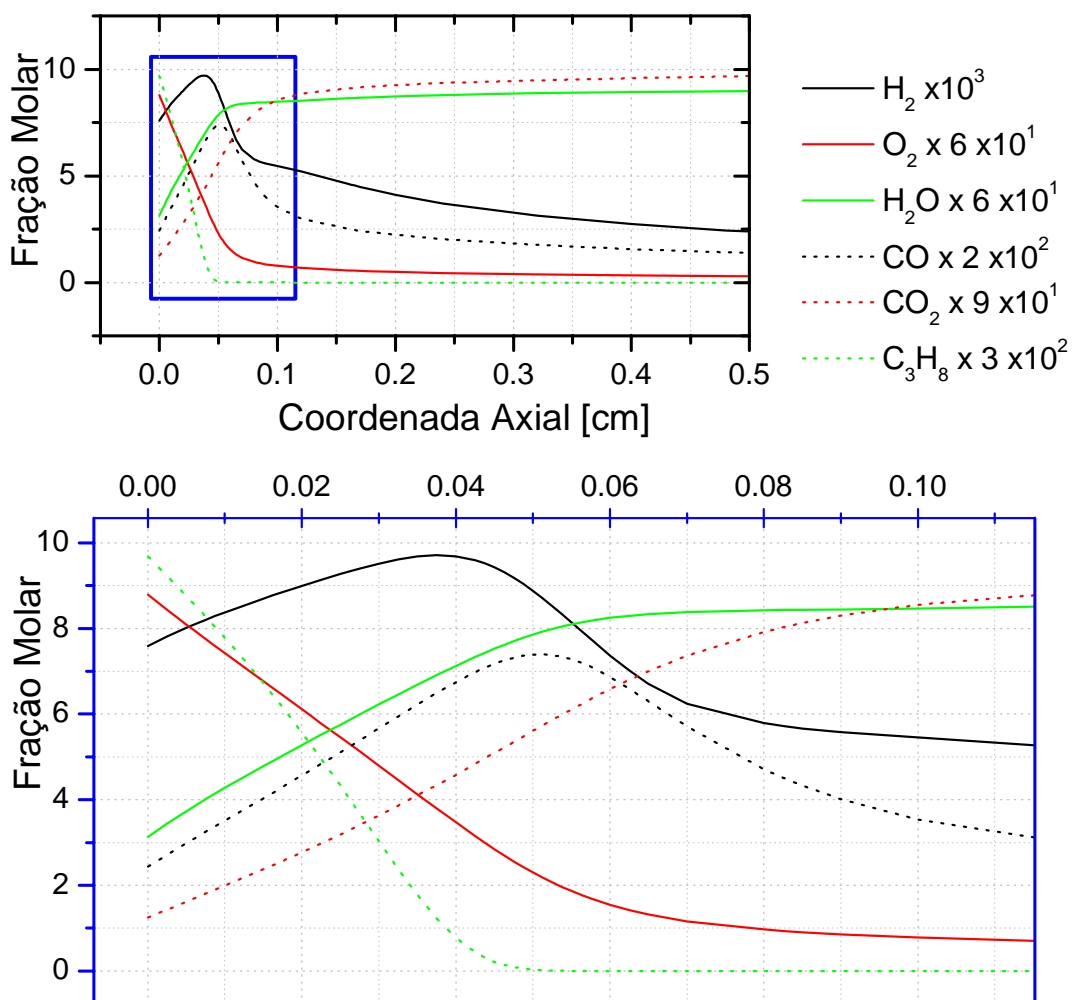


Figura 4.17 Perfis de fração molar de espécies estáveis na simulação de chama plana laminar de propano segundo o mecanismo de KONNOV.

Assim como no metano e no acetileno, a zona de liberação de calor pela oxidação do monóxido de carbono é observada. Note-se que as escalas da normalização das diferentes espécies químicas mudam entre si, e muda para cada combustível também.

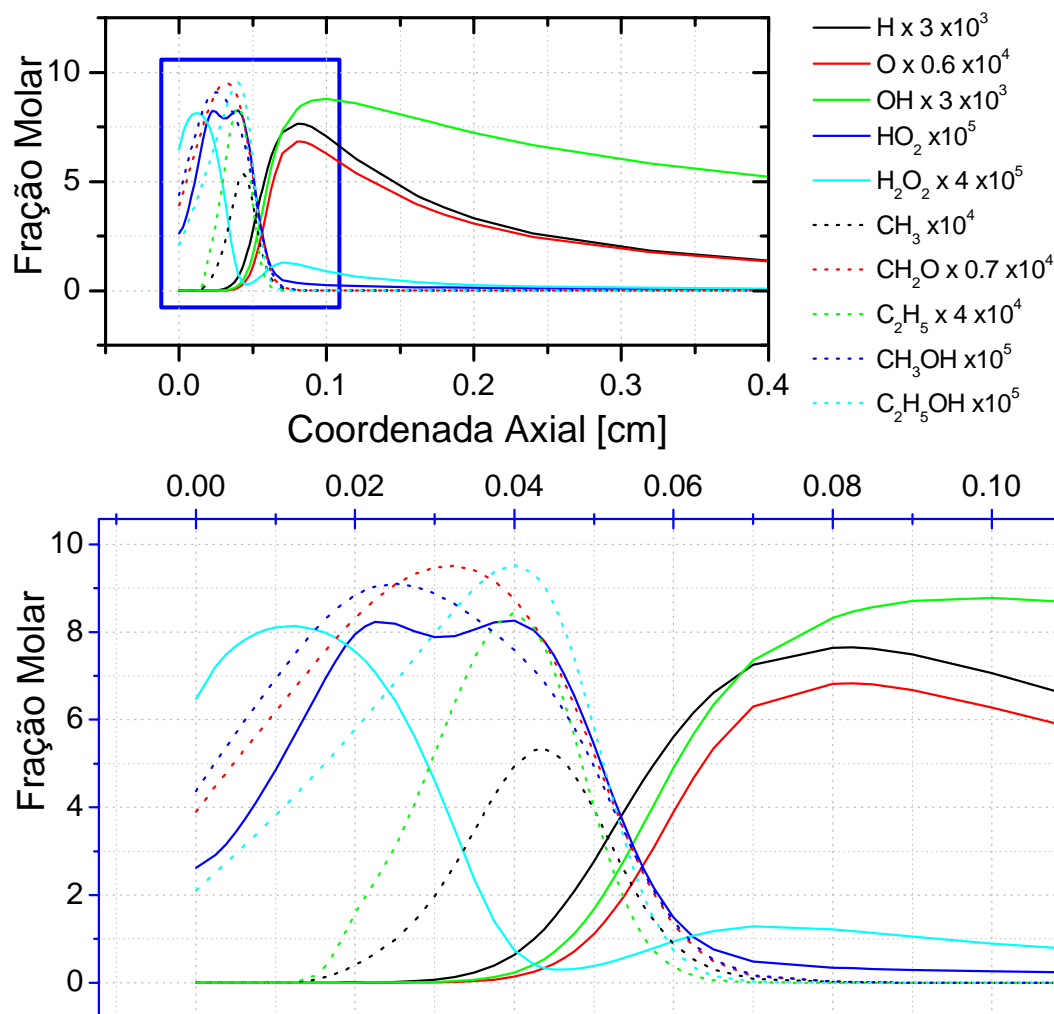


Figura 4.18 Perfis de alguns radicais junto com o peróxido de hidrogênio para chama plana laminar estável de propano, segundo o mecanismo de KONNOV.

A **Figura 4.18** mostra alguns radicais além do peróxido de hidrogênio. Nesta figura aparecem de novo o metil e o etil como intermediários, e observa-se também um comportamento diferente no radical hidroperóxido. Esse comportamento diferente, descrito a grosso modo, é constituído por duas regiões de formação e duas regiões de destruição para este radical. O anterior implica dois pontos de máximas concentrações e um ponto de mínima concentração na região compreendida aproximadamente entre $0,02 \leq x \leq 0,04$ cm. A explicação para este aspecto não é evidente.

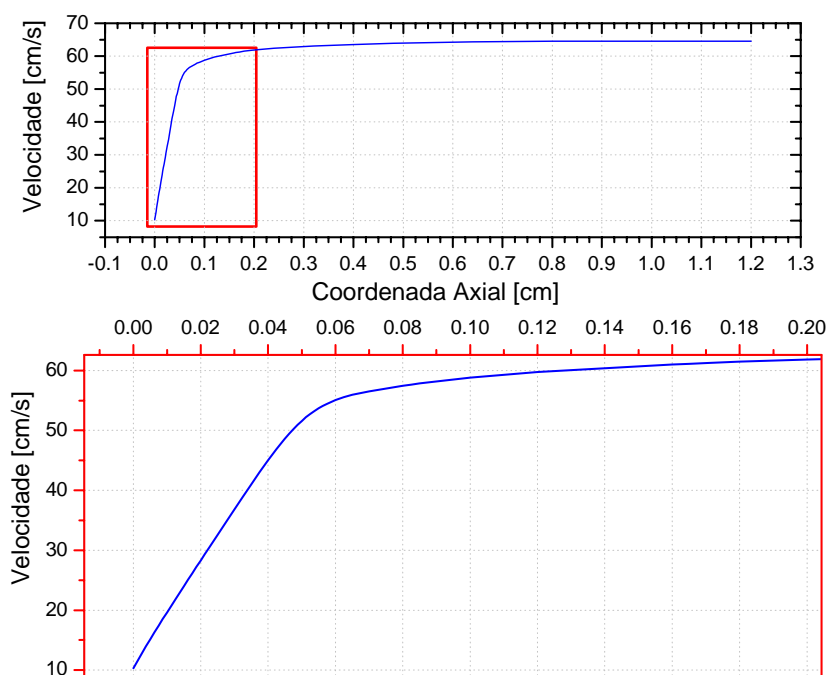


Figura 4.19 Perfil de velocidade na chama plana laminar de propano segundo o mecanismo de KONNOV.

Na **Figura 4.19** mostra-se a distribuição de temperatura na chama para o propano. Percebe-se, por comparação com a **Figura 4.10** para o metano, que os gradientes de velocidade para estes dois hidrocarbonetos são mais suaves, quando comparados com os gradientes de velocidade para o acetileno (**Figura 4.15**). A velocidade de chama plana laminar para esta situação simulada é da ordem de 10 cm/s, ligeiramente maior que para o metano.

Capítulo 5 .

Análise Comparativa dos Combustíveis.

No decorrer do presente trabalho, evidenciou-se as diferenças observadas para os diversos combustíveis nos resultados de equilíbrio químico e cinética zero e unidimensional, tomando como parâmetro de variação a razão de estequiometria. Por exemplo, a **Figura 2.4**, **Figura 2.6**, **Figura 2.14** e **Figura 2.17** mostram a variação das frações molares de equilíbrio para os sistemas metano-ar, acetileno-ar, propano - ar, e iso-Butano - ar, respectivamente. O propósito principal deste capítulo é fazer algumas comparações e comentários gerais sobre os diferentes sistemas reagentes analisados.

5.1 Comparação das Frações Molares de Monóxido de Carbono e Óxido Nitroso.

A seguinte comparação partiu dos resultados das análises de equilíbrio feitas de forma independente para cada sistema reagente. Foram escolhidas estas duas espécies químicas pelo fato de serem consideradas poluentes do ambiente e nocivas para a saúde humana. Porém ressalta-se que pode-se usar o mesmo procedimento para fazer comparações das outras onze espécies químicas rastreadas como possíveis produtos de combustão.

A **Figura 5.1** mostra o comportamento do monóxido de carbono e do óxido nitroso para quatro, dos cinco, sistemas reagentes analisados no Capítulo 2 do presente trabalho. Cabe lembrar que no Capítulo 2, foram analisados os sistemas Metano – Ar, Acetileno – Ar, Propano – Ar, iso-Butano – Ar e GLP – Ar em toda a faixa de inflamabilidade para cada sistema e assumindo o GLP como sendo 64 % de Butano e 36 % de Propano.

As frações molares destas duas espécies correspondentes ao GLP foram omitidas pela similitude nos resultados obtidos com o propano e o butano.

Na **Figura 5.1** percebe-se que os maiores níveis de concentrações molares destas duas espécies químicas, como sendo produtos de combustão em equilíbrio são do sistema acetileno – ar e predominam sob os valores dos outros sistemas reagentes em todo o eixo da razão de estequiometria. Os valores das espécies correspondentes ao metano são menores, quando comparadas em qualquer ponto no eixo de estequiometria dentro da sua faixa de inflamabilidade, em relação às outras espécies. Os valores do propano e do iso-Butano

possuem níveis intermediários entre os atingidos pelo acetileno e o metano e com relação ao CO são praticamente iguais.

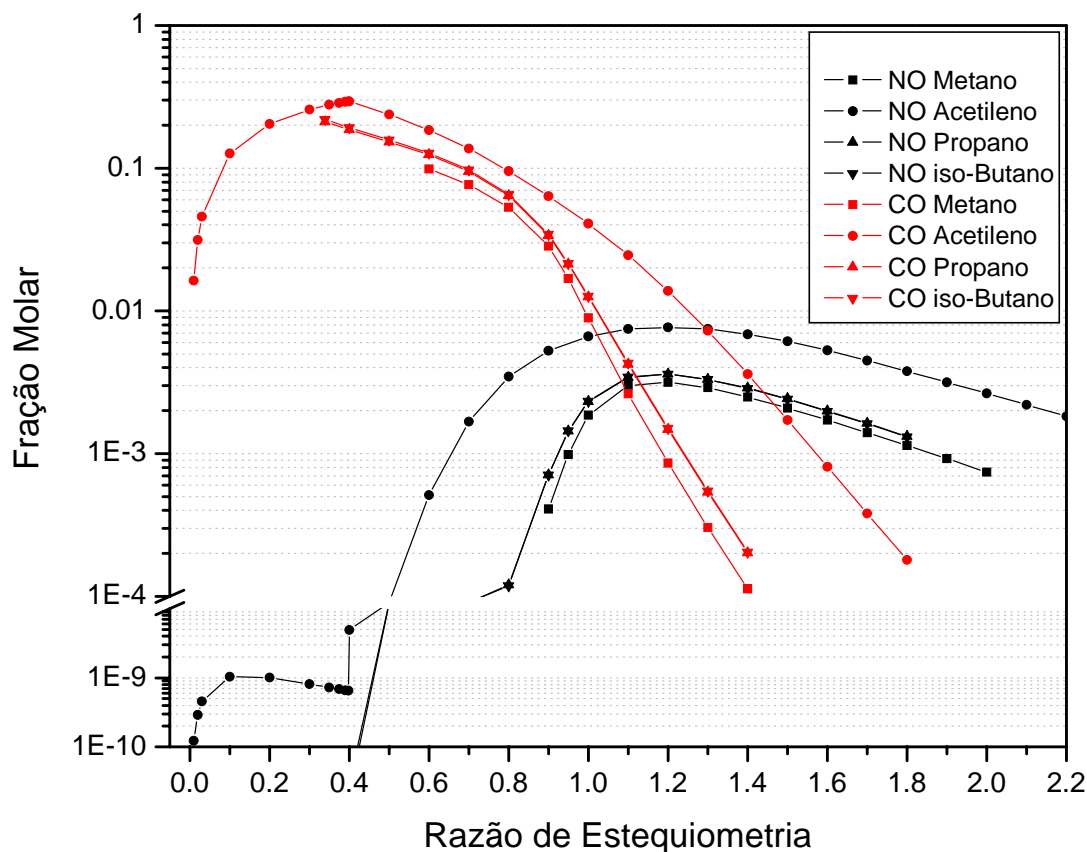


Figura 5.1 Frações molares de monóxido de carbono e óxido nítrico em equilíbrio, em função da razão de equivalência para quatro hidrocarbonetos.

Estas relações entre as frações de CO e NO para os sistemas concorda razoavelmente com os diferentes níveis térmicos atingidos pelos produtos de combustão para cada sistema. O nível térmico atingido pelos produtos de combustão pode possibilitar ou limitar a existência de determinada espécie química como sendo produto de combustão, via constantes de equilíbrio químico. Como mostrado no Capítulo 2 o sistema acetileno – ar caracteriza-se por atingir níveis térmicos bastante elevados em relação aos três sistemas restantes. Assim a maior dissociação leva a maiores valores de NO e CO .

As concentrações de CO e NO têm sido medidas e calculadas para motores a combustão interna por vários autores (HEYWOOD, 1988), as simulações são usualmente

realizadas com iso-Octano (C_8H_{18}). A **Figura 5.2** mostra alguns destes resultados. Nota-se um comportamento semelhante ao mostrado na **Figura 5.1**.

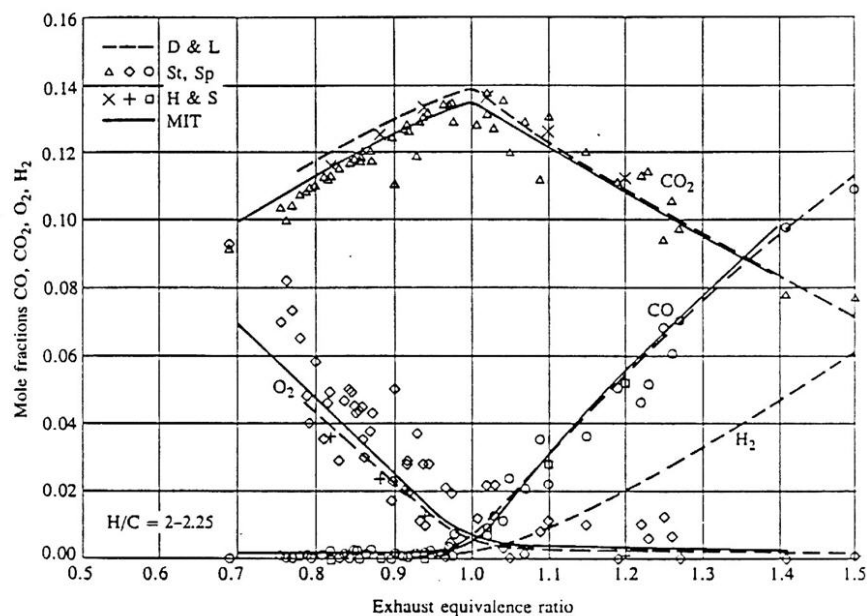


Figura 5.2 Valores de fração molar de poluentes medidos para motores de combustão interna de ignição por centelha (HEYWOOD, 1988).

A razão de equivalência definida na coordenada horizontal da **Figura 5.2**, corresponde ao inverso da razão de estequiometria definida neste trabalho.

Tomando um ponto na **Figura 5.2** correspondente a uma mistura rica em combustível, como por exemplo, razão de equivalência 1,4, a fração molar de CO tem um valor entorno de 0,10. Um ponto equivalente na **Figura 5.1** gerada com resultados deste trabalho corresponderia a $\Phi = 0,7$. O valor das frações molares de CO nos quatro sistemas para este valor no eixo estequiométrico varia de aproximadamente 0,08 para o metano até aproximadamente 0,15 para o acetileno.

5.2 Produção de radicais Etil e Metil.

Existe uma diferença na cinética dos hidrocarbonetos alifáticos, sejam saturados ou não saturados, tanto na ignição como na chama plana estável laminar. A razão desta diferença fundamenta-se na diferença na formação e posterior destruição dos radicais Etil e Metil. Por exemplo, na cinética do metano para ignição, observa-se que, segundo o mecanismo cinético

GRIMech 3.0 e de KONNOV, o radical etil é criado e destruído praticamente na própria ignição da mistura. No entanto, para os demais hidrocarbonetos, a produção de Etil começa antes. A **Figura 5.3** mostra este aspecto.

Na **Figura 5.3** percebe-se que para o propano e o iso-Butano, a participação do radical etil começa, por dizer, “mais cedo” do que no metano, e quase a mesma coisa acontece com o acetileno, mas o efeito é bem mais pronunciado para o propano e o iso-Butano.

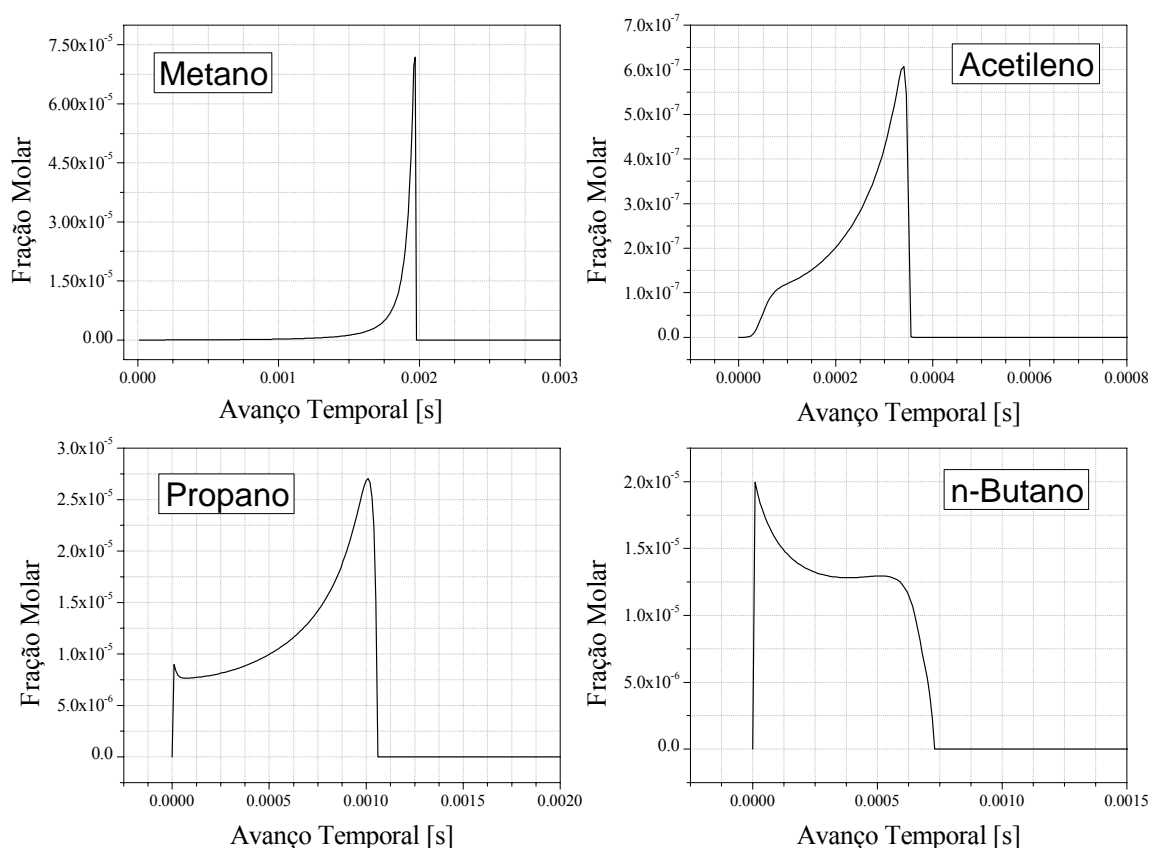
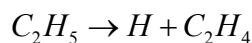
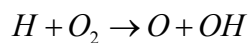


Figura 5.3 Formação de radical Etil no modelo zero dimensional para os quatro sistemas reagentes.

BORMAN (1998) menciona a diferença nas cinéticas nestes sistemas reagentes fundamentando-se na maior oxidabilidade do radical etil quando comparado com o radical metil. Desta forma, um possível esquema cinético seria a decomposição do radical etil em duas espécies, etileno e hidrogênio monoatômico,



Os átomos de hidrogênio por sua vez, ficariam atuando como propagadores da cadeia iniciada com a decomposição do hidrocarboneto, segundo a reação,



Desta forma, os átomos de oxigênio, hidrogênio e o radical hidroxila aceleram a abstração do hidrogênio do propano e do iso-Butano, e produzindo ulteriormente um rápido mecanismo de reação em cadeia.

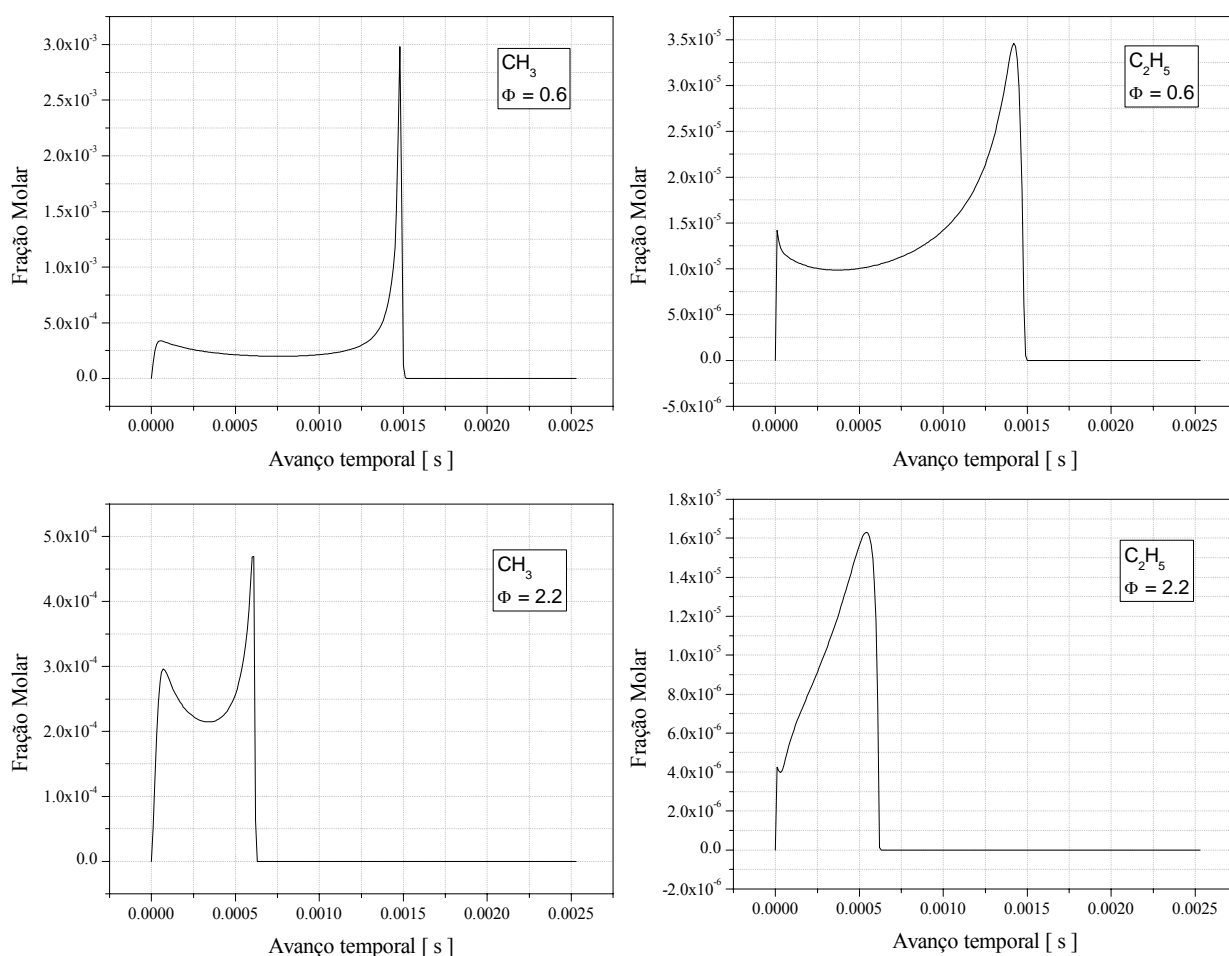


Figura 5.4 Evolução dos radicais metil e etil para dois valores da razão de estequiometria no sistema propano-ar segundo o mecanismo de KONNOV (idêntica à Figura 3.50).

Na **Figura 5.4** (repetição da **Figura 3.50**) se apresenta a evolução dos radicais Metil e Etil para dois valores da razão de estequiometria no sistema propano-ar segundo o mecanismo de KONNOV. Pode-se perceber a participação do radical etil para os dois valores da razão de estequiometria, desde o início do processo

No caso das simulações de chama plana laminar estável na boca de um queimador, percebeu-se um efeito similar da participação mais cedo do radical metil, A **Figura 5.4** mostra os resultados para três dos sistemas reagentes analisados neste trabalho.

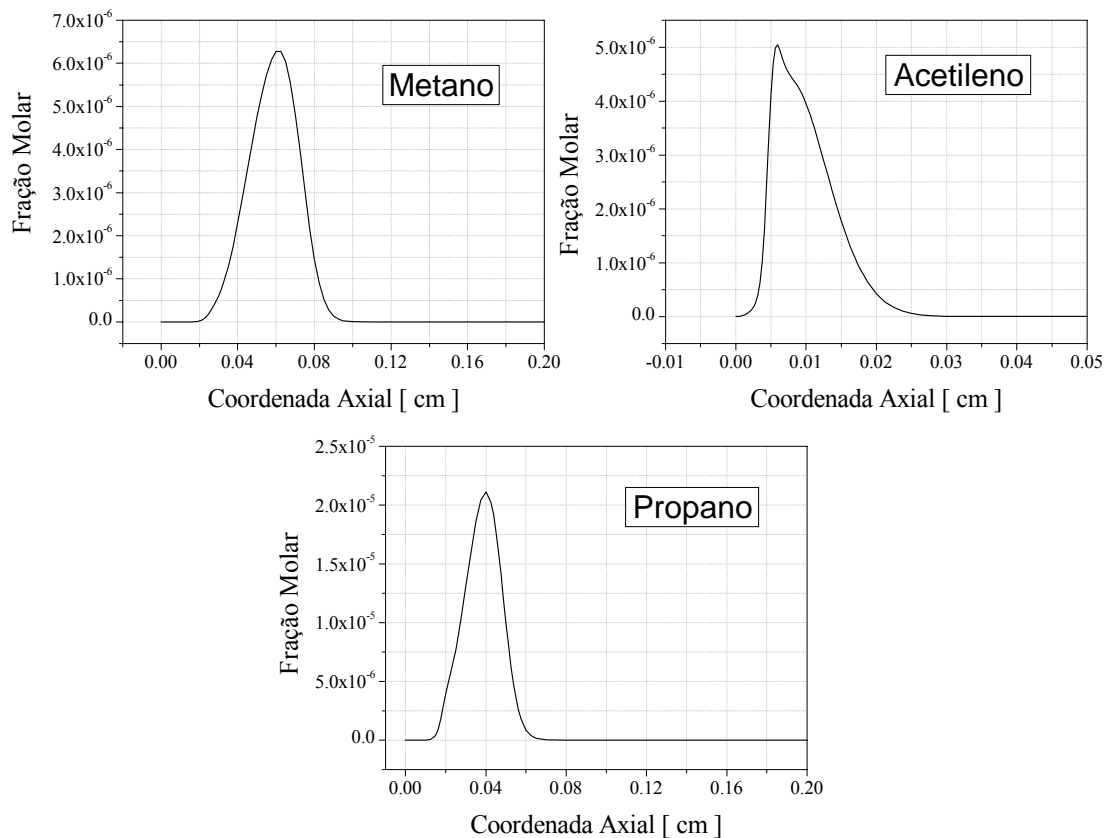


Figura 5.5 Perfis de radical etil em simulações de chama plana laminar estável na boca de um queimador.

Na **Figura 5.5** pode se observar que caminhando na direção axial, no acetileno a evolução do radical etil se dá mais rápida, quando comparado com o propano e ainda mais quando comparado com o metano. O mesmo pode observar-se entre o propano e o metano, mais com uma diferença menos acentuada.

Capítulo 6 .

Conclusões.

O estudo dos processos de combustão envolve vários campos da ciência, o que demanda uma formação multidisciplinar para poder abordar com certo grau de segurança uma aplicação específica.

É bem conhecido que os processos de combustão têm sido estudados por várias décadas, por não falar séculos, e de diversas formas não só do ponto de vista do processo cinético como tal, mas também incluindo as suas diversas aplicações em diferentes áreas da engenharia. Mesmo assim vários aspectos que eventualmente poderiam levar à otimização de processos existentes ou novas aplicações ainda necessitam ser estudados. Esta é uma das justificativas para o desenvolvimento do presente trabalho, enfocando-o à parte cinética e de equilíbrio químico de processos de combustão.

Este trabalho visa, através do enfoque em quatro gases combustíveis, desenvolver conhecimentos na aplicação de ferramentas computacionais para análises de processos de combustão, comparar o desempenho destas ferramentas, selecionar mecanismos de reação, avaliar a complexidade na utilização destes mecanismos, comparar os resultados obtidos, gerar uma base de dados que será disponibilizada para estudos posteriores e desenvolver metodologias de análise.

Os gases selecionados pela sua importância na engenharia e pela sua importância como relevância nos estudos de combustão até o momento foram o metano, o propano, o butano e o acetileno, os três primeiros hidrocarbonetos alifáticos saturados e o último um hidrocarboneto alifático não saturado.

Para todos os sistemas combustível - comburente abordados neste trabalho foi feito um rastreamento dos estados de equilíbrio químico dos produtos de combustão abrangendo toda a faixa de inflamabilidade, com uma resolução na razão estequiométrica de $\Delta\Phi = 0,1$ e aumentando ainda mais a resolução para $\Delta\Phi = 0,01$, nas zonas de maiores temperaturas, usualmente em torno da composição estequiométrica.

Todas as análises de equilíbrio químico abordadas neste trabalho para os produtos de combustão dos diferentes sistemas reagentes foram feitas com as mesmas espécies químicas nos produtos de combustão, o qual permitiu quantificar, por exemplo, quais são os níveis de produção de determinada espécie química nos quatro sistemas reagentes.

O anterior também permitiu análises qualitativas como, por exemplo, a influência de determinada espécie química como produto de combustão nos quatro sistemas reagentes.

Já no caso das análises de ignição, os produtos de combustão foram definidos pelos próprios mecanismos de reação empregados para cada sistema. Cabe lembrar que, existem diferenças marcantes tanto no número de espécies como no número de reações elementares quando comparados os mecanismos de reação.

Finalmente a propagação da chama unidimensional laminar foi estudada no intuito de determinar o efeito do transporte de calor e massa no comportamento da cinética de formação e destruição de espécies químicas.

Dos resultados obtidos pode-se concluir:

1. Da análise incluindo o carbono grafite nos produtos de combustão nos quatro sistemas abordados no trabalho, viu-se que o carbono grafite, embora incluído como produto de combustão para todos os sistemas, afetou notavelmente apenas o sistema acetileno-ar, aparecendo como produto a partir de $\Phi = 0,3985$ e na direção das misturas pobres em comburente.
2. Os hidrocarbonetos alifáticos saturados seguem uma tendência similar no processo de ignição, no entanto o acetileno tem um comportamento completamente diferente.
3. Os mecanismos cinéticos empregados, por exemplo, o mecanismo de KONNOV e o mecanismo de LIVERMORE, mostram-se robustos quando empregados para modelações zero dimensional do acetileno. Embora não coincidam na predição do período de indução para a ignição térmica da mistura, coincidem no comportamento ou tendência desta mesma grandeza como sendo função do avanço temporal e da razão estequiométrica. Para o sistema propano – ar, os mecanismos de LIVERMORE e de KONNOV apresentam comportamento semelhante do período de indução para a ignição térmica. Este aspecto torna-se especialmente relevante ao observa-se que o mecanismo de LIVERMORE tem apenas 10 % do número de reações químicas incluídas no mecanismo de KONNOV. Isto reforça o interesse na busca de mecanismos reduzidos.
4. Dos mecanismos cinéticos empregados, o mecanismo de KONNOV foi o mais complexo e robusto, e foi possível a sua aplicação em três dos quatro sistemas reagentes abordados, o metano, o propano e o acetileno. O mecanismo de

KONNOV previu que a tendência do período de indução para a ignição térmica da mistura como função do avanço temporal e da razão estequiométrica é diferente e contrária para hidrocarbonetos alifáticos saturados e não saturados. Para os hidrocarbonetos alifáticos saturados, o período de indução para a ignição térmica da mistura aumenta conforme aumenta a concentração de combustível na mistura. Para o acetileno (hidrocarboneto alifático não saturado), porém, o período de indução aumenta conforme aumenta a concentração de comburente na mistura.

5. Nos diferentes sistemas analisados, para hidrocarbonetos alifáticos saturados o período de indução para a ignição térmica da mistura é fortemente influenciado pela formação de radicais hidroxila. Por sua vez, estes radicais vêm de um processo de formação e destruição de outras espécies químicas como, por exemplo, o metil e o etil. Já no caso do acetileno, alquino não saturado, observou-se a grande diferença nas concentrações de radical hidroxila no momento da ignição quando comparado com o sistema metano – ar, como também o adiantamento da destruição de formaldeído quando num ambiente rico em oxigênio (para o sistema acetileno – ar). Porém parece que não produz o mesmo efeito de redução do período de indução como no metano. Talvez se possa intuir que o efeito da facilidade de oxidação dos formaldeídos não tem um efeito forte no período de indução na oxidação de hidrocarbonetos alifáticos não saturados.
6. Dos mecanismos cinéticos abordados neste trabalho, todos apresentaram concordância nos resultados quanto aos comportamentos gerais. Por exemplo, o mecanismo cinético reduzido para o acetileno, se encaixa de forma coerente na predição do período de indução para misturas ricas em comburente. O mecanismo de LASKIN, mais robusto que o mecanismo de WILLIAMS, previu o mesmo comportamento do período de indução, porém, com uma variação mais abrupta. Assim, o período de indução para o acetileno aumenta conforme aumenta o teor de comburente na mistura. Já o mecanismo de KONNOV previu o mesmo comportamento, ou seja, com a mesma tendência, porém não tão brusca como o mecanismo de LASKIN e não tão tênue como o mecanismo de WILLIAMS. Além disso, o mecanismo de KONNOV previu no sistema acetileno – ar um comportamento esperado para a maioria dos processos de combustão, descrevendo que os maiores níveis térmicos do sistema são atingidos para misturas com uma razão de estequiometria ao redor do valor estequiométrico.

-
7. No caso do propano, nos resultados das diferentes simulações com os mecanismos de KONNOV e LIVERMORE, houve uma limitação na utilização deste último. Embora o mecanismo de LIVERMORE tenha sido gerado para misturas ricas em combustível, este mecanismo previu o mesmo comportamento no período de indução para a ignição térmica da mistura quando comparado com o mecanismo de KONNOV em relação ao sistema metano – ar em toda a faixa de inflamabilidade do sistema. O mecanismo de KONNOV previu a oxidação de quatro espécies químicas (todas radicais) no processo de oxidação do sistema propano – ar. O mecanismo de LIVERMORE previu o benzeno como sendo uma espécie intermediária no processo de ignição térmica do sistema propano-ar, tanto para misturas ricas em comburente como para misturas ricas em combustível. Nota-se que aqui foi feita uma extrapolação na faixa de utilização deste mecanismo (LIVERMORE). No caso da formação de compostos PHA analisados neste trabalho, o mecanismo de LIVERMORE previu o Benzofluoranteno como sendo uma espécie não intermediária no processo de ignição do sistema propano – ar tanto para misturas ricas como para misturas pobres em comburente.
 8. Nas diferentes simulações de chama plana laminar estável foram ilustradas as evoluções das concentrações na coordenada de solução do método numérico. Notou-se a influência do mecanismo de difusão de espécies químicas no processo advectivo do problema unidimensional. Existe uma migração das diferentes espécies químicas (gerada pela difusão) partindo da zona de reação, em direção contrária à advecção na direção do escoamento. Este efeito pode ser visualizado na **Figura 4.8** e na **Figura 4.12**, nas quais existem espécies com concentrações diferentes de zero, além dos reagentes no início do domínio computacional, ou seja, em $x = 0$, para o qual é imposta uma condição de temperatura (300 K em todas as simulações) baixa.
 9. Os dois programas empregados na abordagem de cinética química neste trabalho têm aplicabilidade ampla, pois os dois oferecem a possibilidade de pesquisar numericamente sistemas complexos de cinética química. O código CANTERA é um programa livre e aberto, possibilitando alterações nas diferentes sub-rotinas, possibilitando a adaptação do programa às aplicações de interesse do pesquisador. O programa CHEMKIN é o código computacional mais difundido na área da simulação de processos cinéticos, tendo acumulado varias décadas de utilização. Este programa permite o acoplamento de sub-rotinas externas criadas pelo usuário

no código fonte principal do programa e, da mesma forma que o CANTERA, requer experiência em programação FORTRAN orientada ao objeto.

6.1 Trabalhos futuros.

Como oportunidade de pesquisas futuras, cita-se:

1. A primeira expectativa que surge como resultado das análises feitas no presente trabalho é o grau de proximidade com a realidade, ou seja, o quanto estas estão defasadas com relação aos experimentos. Recomenda-se a confecção de uma bancada experimental para poder confrontar os resultados. Isto implicaria em tratar adequadamente questões como perda de calor, condições de contorno, etc.
2. Para um dos quatro sistemas analisados, junto com um dos mecanismos cinéticos empregados, recomenda-se fazer análises de sensibilidade com o propósito de reduzir o mecanismo cinético. Do anterior poder-se-ia obter um mecanismo simplificado, com um número pequeno de reações elementares o qual poderia representar de forma bem aproximada um critério principal, como por exemplo, a evolução de determinada espécie no tempo, ou a taxa de liberação de calor ou ainda a evolução da temperatura.
3. Uma das dificuldades que apresentam os grandes mecanismos como, por exemplo, o mecanismo cinético de KONNOV, em relação ao processamento de resultados, é a grande quantidade de dados que eventualmente pode atingir um arquivo de saída. No caso do CANTERA, o arquivo de saída pode variar de tamanho, dependendo do que seja pedido para resolver. Usualmente os parâmetros que podem afetar de forma significativa no tamanho do arquivo de saída são a discretização temporal e as análises de sensibilidade. Um arquivo de saída que tenha sido resultado de um processo empregando o mecanismo de KONNOV incluindo análises de sensibilidade pode facilmente ultrapassar as 65536 linhas * 256 colunas que tem uma folha de cálculo do Excel. O anterior traz complicações para o analista, pois os dados não são carregados completamente na folha de cálculo impossibilitando a análise completa do arquivo de saída. A utilização do CANTERA com estes mecanismos implicaria na necessidade de tratar a saída de dados adequadamente. O CHEMKIN possui um pós-processador para elaboração de gráficos com os resultados, mais dependendo do tipo de análise que seja feita, o pós-processador

pode não ser capaz de tratar o volume de dados. Por exemplo, a **Figura 3.45** não pode ser preparada no pós-processador do CHEMKIN. O CHEMKIN traz uma ferramenta que permite passar os arquivos de saída ao formato .CVS (Comma Separated Values) compatível com Excel empregando o *Command Prompt* com a utilidade **GetSolution**. Estando em formato Excel, o analista pode colar os dados para qualquer programa editor de gráficos como, por exemplo, o Origin (neste trabalho foi empregado o Origin 7.0 para a edição da maioria dos gráficos). Para várias análises no presente trabalho foram feitos vários códigos simples para a leitura e processamento de arquivos de saída do CHEMKIN e do CANTERA, como por exemplo, para a procura das espécies escolhidas nos arquivos de saída, para fazer as figuras, ou para a procura e adimensionalização de espécies químicas etc. Desta forma o pós-processamento é algo a ser melhorado. Por exemplo, poder-se-ia desenvolver um código computacional para a leitura e processamento de dados de saída do CHEMKIN e do CANTERA, uma espécie de *ouput data manager*.

4. Ambos os códigos CANTERA e CHEMKIN podem, em princípio, ser interfaceados com um programa CFD para solução de escoamentos reativos 2-D e 3-D. Porém a questão de velocidade de processamento e comunicação de dados é algo a ser ainda resolvida. Um estudo sistemático nesta direção é recomendado.

Capítulo 7 .

Referencias Bibliográficas.

Alexander Konnov's combustion mechanism. Disponível em

< <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/> > Konnov (2000).

BARRETO, P. R. P. *Termodinâmica de Gases a Altas Temperaturas e Misturas Quimicamente Reagentes*. Florianópolis: POSMEC-UFSC. 2002. 123 p.

BEËR, J. M; CHIGIER, N. A. *Combustion Aerodynamics*. Florida: ROBERT E. KRIEGER PUBLISHIGN COMPANY, INC. 1972. 264 p.

BOWMAN, C. T. *Curse Notes On Combustion*, California: Stanford University. 1999.

Cambridge ChemFinder Disponível em: < <http://chemfinder.cambridgesoft.com/> >

GLASSMAN, I. *Combustion*. 3rd ed. San Diego, California: Academic Press, 1996. 631 p

GRIMech *Gas Research Institute*. Disponível em: < http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/ >

GRIMech 3.0 (2000).

Lawrence Livermore National Laboratory Disponível em:

< <http://www-cms.llnl.gov/combustion/combustion2.html> > (1999).

LEWIS, B; von ELVE, G. *Combustion, Flames and Explosion of Gases*. 2nd ed. New York: ACADEMICS PRESS INC. 1968. 731 p.

McBride e Gordon, *NASA Lewis Equilibrium Program CEA* (2003) Disponível em:

< <http://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/> >

NIST Chemistry WebBook Disponível em: < <http://webbook.nist.gov/> >

NIST-JANAF THERMOCHEMICAL TABLES, Fourth Edition, Monograph 9 (Part I and Part II) (1998), 1963 pp. by *M. W. Chase, Jr.*

SALVI, G. *La Combustión, teoría y aplicaciones*. Madrid: DOSSAT, 1975. 864 p.

WANG, H, LASKIN, A. *On initiation reactions of acetylene oxidation in shock tubes: A quantum mechanical and kinetic modeling study*. Chemical Physics Letters 303 (1999) 43-49.

WARNATZ, J; MASS, U; DIBBLE, W.R. *Combustion, Physical and Chemicals Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*. 2nd ed. Berlin: Springer. 1999. 299 p.

WESTBROOK, C. K. *Chemical Kinetics of Hydrocarbon Ignition in Practical Combustion Systems*. Lawrence Livermore National Laboratory. California: Livermore. 49 p.

WILLIAMS, F. A. *Combustion Theory*. 2nd ed. Massachusetts: PERSEUS BOOKS. 1985. 680 p.

WILLIAMS, F. A; VARATHARAJAN, B. *Chemical-Kinetic descriptions of high temperature ignition and detonation of Acetylene-Oxygen-Diluent System*. COMBUSTION AND FLAME 125:624-645, 2001.

ZELDOVICH, Y. B. et al. *The Mathematical Theory of Combustion and Explosions*. New York: Plenum Publishing Corporation. 1985. 597 p.

Anexos.

NASA Lewis Equilibrium Program CEA.

Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications.

O programa CEA, é um código para o cálculo de estados de equilíbrio químico de misturas. Seus criadores, Dr. Sanford Gordon e Dr Bonnie J. McBride, disponibilizaram o código fonte para livre utilização a partir do preenchimento de um formulário no seguinte site da internet:

< <http://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/> >.

O programa é de fácil utilização e possui várias ferramentas como, por exemplo, uma completa base de dados de propriedades termodinâmicas e de transporte para várias espécies químicas (1340 produtos de reação e 60 reagentes). O método de solução empregado é do elemento potencial.

O documento detalhado do programa encontra-se disponível no mesmo site, (NASA Reference Publication 1311 October 1994).

STANJAN Chemical Equilibrium Solver, v 4.0

O programa STANJAN para equilíbrio químico foi desenvolvido na universidade Stanford, e a versão 4.0 empregada neste trabalho data de 1995 (a primeira versão data de 1981).

O programa foi desenvolvido pelo professor Dr. W. C. Reynolds do departamento de engenharia mecânica da universidade Stanford (falecido em janeiro do 2004).

O método de solução é do elemento potencial para encontrar os estados de mínimo da função de Gibbs para o sistema em estudo. O programa não conta com uma base de dados

pronta, como no caso do programa CEA, mas tem como ajuda o programa JANFILE cuja função é escrever num formato apropriado, as espécies com as suas correspondentes propriedades termodinâmicas para serem empregadas nos cálculos de equilíbrio.

O programa JANFILE baseia-se nas propriedades termodinâmicas da JANAF-NIST Thermochemical Tables (M. W. Chase) para escrever os arquivos de entrada de espécies e propriedades termodinâmicas para o STANJAN.

CHEMKIN

O programa CHEMKIN inicialmente desenvolvido no Sandia National Laboratories, e na atualidade comercializado pela REACTION DESIGN. É um software para resolver problemas complexos de cinética química.

O site na internet do programa é: <www.reactiondesign.com>

O CHEMKIN é constituído por pacotes cada um deles desenvolvido para aplicações específicas. Neste trabalho foram empregados dois pacotes: AURORA e PREMIX. O primeiro destes para simulações zero dimensionais e o segundo para simulações unidimensionais de chama plana.

O programa permite a utilização de mecanismos cinéticos para diferentes aplicações e é amplamente usado por muitas instituições e empresas no desenvolvimento e pesquisa de processos cinéticos

CANTERA Object-Oriented Software for reacting flows.

O programa CANTERA é um código fonte que pode ser obtido no seguinte site da internet:

<www.cantera.org>. É um software com programação orientada a objetos, destinado para escoamentos reagentes. Seu criador, o Dr. Dave Goodwin, disponibilizou o código para livre utilização.

O programa tem várias versões e na atualidade está na versão 1.5.1. Neste trabalho foi empregada a versão 1.2 escrita totalmente em FORTRAN 90. O CANTERA tem interfaces com diferentes softwares, por exemplo, MATLAB 6.0, C++ 6.0, PITHON 2.3 e FORTRAN 90. Porém o núcleo do CANTERA é em C++.

Neste trabalho empregou-se FORTRAN 6.6 para a implementação dos cálculos de equilíbrio e cinética química.

No site acima pode-se obter maiores detalhes sobre as capacidades do programa.